

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIANA CAROLINA GIPIELA CORRÊA DIAS

CARACTERIZAÇÃO DO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADO
EM EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

CURITIBA

2016

MARIANA CAROLINA GIPIELA CORRÊA DIAS

CARACTERIZAÇÃO DO SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO APLICADO
EM EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, ÁREA de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

CURITIBA

2016

D541c Dias, Mariana Carolina Gipiela Corrêa
Caracterização do solvente eutético profundo aplicado em extração
líquido-líquido / Mariana Carolina Gipiela Corrêa Dias. – Curitiba, 2016.
135f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2016.

Orientador: Marcos Rogério Mafra -- Co-orientador: Carlos Itsuo
Yamamoto.

1. Solventes. 2. Química -- análises térmicas. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Mafra, Marcos Rogério. III. Yamamoto, Carlos Itsuo. IV. Título.

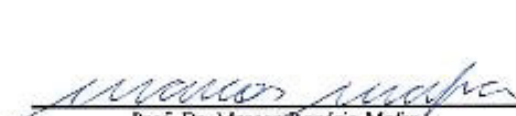
CDD: 541.342




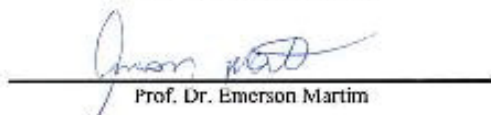
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO


Aos dezessete dias do mês de março de 2016, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo professor Dr. Marcos Rogério Mafra, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a octogésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Marcos Rogério Mafra (PPGEQ/UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Emerson Martin (DEQ/PUCPR), e Marlus Pinheiro Roemberg (ICT/UNIFAL). Às 14h30, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Mariana Carolina Gipiela Corrêa Dias** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Caracterização de Solvente Eutético Profundo aplicado em extração líquido-líquido”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 17 de março de 2016.


Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra
(PPGEQ/UFPR) – Orientador


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
(PPGEQ/UFPR) – Coorientador


Prof. Dr. Emerson Martin
(DEQ/PUCPR) – Membro Externo


Prof. Dr. Marlus Pinheiro Roemberg
(ICT/UNIFAL) – Membro Externo

AGRADECIMENTOS

A DEUS, em primeiro lugar pela vida, proteção e benção.

Aos meus pais Carlos Magno Corrêa Dias e Inês Rosa Gipiela Dias, que sempre me apoiaram e incentivaram nas minhas escolhas. À minha irmã Juliana Cecília Gipiela Corrêa Dias, que sempre me ajudou. Ao meu namorado Dásio Roberto de Oliveira Júnior, pelo apoio.

Ao professor Marcos Rogério Mafra, pela confiança, acolhida e incentivo para construção deste trabalho.

Ao professor Carlos Itsuo Yamamoto, pela sua colaboração na construção deste trabalho.

Aos amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e aos amigos e colegas do laboratório LATOS, pela ajuda na realização das determinações de processamento das amostras.

Às técnicas dos laboratórios, LATOS e Central Analítica, pelo apoio, incentivo e acolhida.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade e construção do trabalho.

À Capes, pelo auxílio financeiro.

Embora envolva não poucas contradições, é tautológico a necessidade de pensar.

Carlos Magno Corrêa Dias

RESUMO

Solventes eutéticos profundos, ou do inglês *Deep Eutectic Solvents* (DES), são uma mistura de dois ou três compostos químicos que têm um ponto de fusão mais baixo que qualquer um dos seus componentes puros. Normalmente é a mistura de um sal orgânico com um composto orgânico doador de hidrogênio (HBD), tais como: amidas, aminas, álcoois e ácidos carboxílicos. O DES possui propriedades físico-químicas semelhantes às dos líquidos iônicos, com algumas vantagens, destacando-se, a facilidade de síntese e menor custo. As propriedades dos DES's são fatores importantes para seu estudo e aplicação. Assim, algumas destas propriedades físico-químicas foram avaliadas, bem como os diagramas de fases dos DES's foram desenvolvidos. O presente trabalho caracterizou os DES baseados em carbonato de potássio e cloreto de colina. Por intermédio destas caracterizações foi possível observar as formações eutéticas nos diagramas de fase. Verificou-se, também, o quanto a água influencia nas propriedades dos DES's.

Palavras-chave: Equilíbrio sólido-líquido; análises térmicas; cloreto de colina; carbonato de potássio.

ABSTRACT

Deep eutectic solvents (DES) is a mixture composed of two or three chemical components form a melting point lower than that of each individual component. It is generally mixture a salt with a hydrogen bond donors (HBD), such as: amides, amines, alcohols and organic acids. The DES have been shown to have properties similar to ionic liquids; with same advantages, standing out the simples to synthesize and low production cost. The properties of DES's are important factors in their study and applications. However, some these physicochemical properties were investigated, as well as the phase diagrams of DES's were developed. The present work was characterizing DES based potassium carbonate and choline chloride. Through the characterizations were observed the eutectic formation in the phase diagrams. It is also how water influence on the properties of the DES's.

Key word: Deep eutectic solvents (DES); solid-liquids equilibrium; thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA DE FASE DAS MISTURAS EUTÉTICAS DO DES À BASE DE CLORETO DE COLINA E UREIA.....	34
FIGURA 2 – A: CLORETO DE COLINA + B: GLICEROL.	35
FIGURA 3 – PONTO DE CONGELAMENTO E VISCOSIDADE PARA OS DES1, DES2, DES3 E DES4 EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ETILENOGLICOL.	36
FIGURA 4 – RAZÃO MOLAR DE GLICEROL : IMPUREZAS REMANESCENTES NA FASE BIODIESEL DEPOIS DA LAVAGEM COM DIFERENTES MISTURAS SAL-GLICEROL.....	40
FIGURA 5 – ESQUEMA DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL. 1 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO, 2 – DECANTADOR, 3 – SÍNTESE DO DES EM UM TANQUE DE MISTURA, 4 – EXTRAÇÃO, 5 – TANQUE DE MISTURA, 6 – CRISTALIZADOR, 7 – FILTRO ROTATIVO.....	41
FIGURA 6 – TOTAL DE GLICEROL PRESENTE NO BIODIESEL DEPOIS DA EXTRAÇÃO.	42
FIGURA 7 - TOTAL DE GLICEROL REMOVIDO POR CHCL: 2,2,2-TRIFLUORACETAMIDA DES.	43
FIGURA 8 – REMOÇÃO DO GLICEROL DEPOIS DA EXTRAÇÃO COM DES, SENDO O HDB O GLICEROL; (●) DES1, (■) DES2 E (▲) DES3.	44
FIGURA 9 - REMOÇÃO DO GLICEROL DEPOIS DA EXTRAÇÃO COM DES, SENDO O HDB O ETILENOGLICOL E TRIETILENOGLICOL; (●) DES4, (■) DES5, (▲) DES6, (○) DES7, (□) DES8 E (Δ) DES9.....	44
FIGURA 10 – REMOÇÃO DE KOH APÓS A EXTRAÇÃO COM (CHCL:GLICEROL) EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	45
FIGURA 11 - REMOÇÃO DE KOH APÓS A EXTRAÇÃO COM (CHCL:ETILENOGLICOL) EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.....	46
FIGURA 12 – EFEITO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA PROTEÍNA: (A) AMOSTRA DE DES, (B) CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SAL, (C) MASSA DE PROTEÍNA, (D) TEMPO DE AGITAÇÃO, (E) TEMPERATURA E (F) VALOR DO PH.	48
FIGURA 13 – DIAGRAMA DE FASE DO DES FORMADO POR CLORETO DE COLINA E UREIA.....	49

FIGURA 14 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA EM FUNÇÃO DA RAZÃO MOLAR DE GLICEROL.....	50
FIGURA 15 – CURVA OBTIDA NO DSC PARA OS DES-G4, DES-G5 E DES-G6.	50
FIGURA 16 – CURVA OBTIDA NO DSC PARA DES-EG4, DES-EG5 E DES-EG6.	51
FIGURA 17 – METODOLOGIA EMPREGADA PARA O CÁLCULO DA TG POR MEIO DOS DADOS OBTIDOS NO DSC A PARTIR DO <i>SOFTWARE PYRIS</i> ; ONDE: TINICAL É A TEMPERATURA ONDE SE INICIA O INTERVALO DA TG, TG É O PONTO MÉDIO CONSIDERADO COMO TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA E TFINAL É A TEMPERATURA FINAL DO INTERVALO DA TG.	56
FIGURA 18 – CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES (DIREITA) A PARTIR DE CURVAS TÉRMICAS DIFERENCIAIS OBTIDAS PELO DSC (ESQUERDA). ONDE ○ REPRESENTA A TEMPERATURA EUTÉTICA E ● A TEMPERATURA DE FUSÃO.	57
FIGURA 19 – CURVA TÉRMICA DIFERENCIAL DE FUSÃO OBTIDA PARA A TRIESTEARINA PURA: SEM TRATAMENTO TÉRMICO; RECRISTALIZANDO A AMOSTRA APÓS A FUSÃO DA FORMA A.	57
FIGURA 20 – PEÇAS DO REÔMETRO BROOKFIELD UTILIZADAS PARA AS ANÁLISES DE VISCOSIDADE; ONDE: 1 – JAQUETA D'ÁGUA, 2 – CANAL DE LOCALIZAÇÃO, 3 – <i>SPINDLE</i> , 4 – CÂMARA AMOSTRAL, 7 – SONDA DE TEMPERATURA DA CÂMARA.	59
FIGURA 21 – COMPARAÇÃO DAS TG'S EXPERIMENTAL (■) COM TG'S DA LITERATURA (○).	62
FIGURA 22 – DES EM PREPARO NO BANHO.	65
FIGURA 23 – PREPARAÇÃO DO DES (CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL). A – 30 MINUTOS. B – 60 MINUTOS. C – 120 MINUTOS.	66
FIGURA 24 – DES À BASE DE CARBONATO DE POTÁSSIO E ETILENOGLICOL, NAS RAZÕES MOLAR 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 E 1:6 (SAL:HBD).	66
FIGURA 25 – (A) DES-CHCL(1)+GLICEROL(1) APÓS RESFRIAMENTO E (B) DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(1) APÓS RESFRIAMENTO.	67
FIGURA 26 – DENSIDADE DOS DES'S A BASE DE CARBONATO DE POTÁSSIO E ETILENOGLICOL: ■ DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(5), ○ DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(10), ▲ DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(25), □ DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(50), ● DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(75).	68

FIGURA 27 – DENSIDADE DOS DES'S A BASE DE CLORETO DE COLINA E ETILENOGLICOL: ■ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(5), ○ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(10), ▲ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(25), □ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(50), ● DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(75).68

FIGURA 28 – DENSIDADE DOS DES A BASE DE CLORETO DE COLINA E UREIA E ÁGUA: ■ DES-CHCL(1)+UREIA(5)+ÁGUA(15), ○ DES-CHCL(1)+UREIA(10)+ÁGUA(30), ▲ DES-CHCL(1)+UREIA(25)+ÁGUA(75), □ DES-CHCL(1)+UREIA(50)+ÁGUA(150), ● DES-CHCL(1)+UREIA(75)+ÁGUA(225).69

FIGURA 29 – COMPORTAMENTO DO PH EM 25 °C PARA TODOS OS SISTEMAS DE DES ESTUDADOS, ONDE: ● SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}, ■ SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOGLICOL}, ○ SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}, ▲ SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL} E □ SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA + ÁGUA}.70

FIGURA 30 – VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS DES'S: (□) DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(5), (●) DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(10), (▲) DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(25), (□) DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(50), (●) DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(75).71

FIGURA 31 - VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS DES'S: (●) DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(5), (□) DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(10), (▲) DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(25), (○) DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(50), (■) DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(75).72

FIGURA 32 - VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS DES'S: (■) DES-CHCL(1)+GLICEROL(5), (○) DES-CHCL(1)+GLICEROL(10), (▲) DES-CHCL(1)+GLICEROL(25), (□) DES-CHCL(1)+GLICEROL(50), (●) DES-CHCL(1)+GLICEROL(75).72

FIGURA 33 - VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS DES'S: (■) DES-CHCL-(1)+ETILENOGLICOL(5), (○) DES-CHCL-(1)+ETILENOGLICOL(10), (▲) DES-CHCL-(1)+ETILENOGLICOL(25), (□) DES-CHCL-(1)+ETILENOGLICOL(50), (●) DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(75).....73

FIGURA 34 - VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS DES'S: (■) DES-CHCL(1)+UREIA(2), (○) DES-CHCL(1)+UREIA(2)+ÁGUA(10).73

FIGURA 35 – VISCOSIDADE DINÂMICA DOS DES'S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}, ONDE: ■ DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(5), ○ DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(10), ▲ DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(25), □ DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(50) E ● DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(5).75

FIGURA 36 – VISCOSIDADE DINÂMICA DOS DES'S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOGLICOL}, ONDE: ■ DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(5), ○ DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(10), ▲ DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(25), □ DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(50) E ● DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(5)...76

FIGURA 37 – VISCOSIDADE DINÂMICA DOS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}, ONDE: ■ DES-CHCL(1)+GLICEROL(5), ○ DES-CHCL(1)+GLICEROL(10), ▲ DES-CHCL(1)+GLICEROL(25), □ DES-CHCL(1)+GLICEROL(50) E ● DES-CHCL(1)+GLICEROL(5).76

FIGURA 38 – VISCOSIDADE DINÂMICA DOS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL}, ONDE: ■ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(5), ○ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(10), ▲ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(25), □ DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(50) E ● DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(5). ...77

FIGURA 39 – COMPARAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA DOS DES'S ■ DES-CHCL(1)+UREIA(2) E ○ DES-CHCL(1)+UREIA(2)+ÁGUA(10).77

FIGURA 40 – CURVAS DO TGA PARA OS DES ESTUDADOS, ONDE: (A) SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}, — DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(5), DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(7), DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(10), DES-K₂CO₃(1)+GLICEROL(25); (B) SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOGLICOL}, — DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(5), DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(7), DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(10), DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(25), DES-K₂CO₃(1)+ETILENOGLICOL(50); (C) SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}, DES-CHCL(1)+GLICEROL(5), DES-CHCL(1)+GLICEROL(7), — DES-CHCL(1)+GLICEROL(10), DES-CHCL(1)+GLICEROL(25), DES-CHCL(1)+GLICEROL(50), (D) SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL}, — DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(5), DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(7), DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(10), DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(25), DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(50); (E) SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA +

ÁGUA}, — DES-CHCL(1)+UREIA(1)+ÁGUA(10), ----- DES-CHCL(1)+UREIA(2)+ÁGUA(10), DES-CHCL(1)+UREIA(5)+ÁGUA(15), ----- DES-CHCL(1)+UREIA(7)+ÁGUA(21), ----- DES-CHCL(1)+UREIA(10)+ÁGUA(30), ----- DES-CHCL(1)+UREIA(25)+ÁGUA(75), ----- DES-CHCL(1)+UREIA(50)+ÁGUA(150).79	79
FIGURA 41 - CURVA DO TGA PARA COMPARAÇÃO DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA + ÁGUA} E {CLORETO DE COLINA + UREIA} - - - - DES-CHCL(1)+UREIA(2)+ÁGUA(10) E DES-CHCL(1)+UREIA(2).....82	82
FIGURA 42 – CURVAS DSC REFERENTE AO AQUECIMENTO DA AMOSTRA: (A) DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(25); (B) DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(25); (C) DES-CHCL(1)+GLICEROL(25); (D) DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(25); (E) DES-CHCL(1)+UREIA(25)+ÁGUA(75).85	85
FIGURA 43 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS DES DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}.89	89
FIGURA 44 – PONTO DE CONGELAMENTO E VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ETILENO GLICOL DOS DES'S A BASE DE CLORETO DE COLINA, ETILENOGLICOL E ÁGUA.....90	90
FIGURA 45 – TEMPERATURA DE FUSÃO (T _F) DAS AMOSTRAS DE DES DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOGLICOL}, ONDE: X _E É A FRAÇÃO MOLAR DE ETILENOGLICOL.....91	91
FIGURA 46 - TEMPERATURA DE FUSÃO (T _F) DAS AMOSTRAS DE DES DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}, ONDE: X _G É A FRAÇÃO MOLAR DE GLICEROL.....92	92
FIGURA 47 - TEMPERATURA DE FUSÃO (T _F) DAS AMOSTRAS DE DES DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL}, ONDE: X _E É A FRAÇÃO MOLAR DE ETILENOGLICOL.92	92
FIGURA 48 - TEMPERATURA DE FUSÃO (T _F) DAS AMOSTRAS DE DES DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA + ÁGUA} EM BASE SECA, ONDE: X _U É A FRAÇÃO MOLAR DE UREIA.....93	93
FIGURA 49 – GRÁFICO TERNÁRIO DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA + ÁGUA}.93	93
FIGURA 50 – TEMPERATURA DE FUSÃO (T _F) DAS AMOSTRAS DE DES DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA} EM BASE SECA, ONDE: X _U É A FRAÇÃO MOLAR DE UREIA.....94	94



FIGURA 51 – COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS CLORETO DE COLINA E UREIA (●) E CLORETO DE COLINA E UREIA E ÁGUA (■).	94
FIGURA 52 - RELAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO (■) COM A VISCOSIDADE (○).....	99
FIGURA 53 – INFLUÊNCIA DA ÁGUA NOS DES'S.  SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA + ÁGUA},  SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA}.....	99
FIGURA 54 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(6).....	109
FIGURA 55 - CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(7)	109
FIGURA 56 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(8).....	109
FIGURA 57 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(9).....	110
FIGURA 58 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(10).....	110
FIGURA 59 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(25).....	110
FIGURA 60 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(50).....	111
FIGURA 61 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(75).....	111
FIGURA 62 - CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(100)	111
FIGURA 63 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(4)	112
FIGURA 64 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(5)	112
FIGURA 65 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(6)	112
FIGURA 66 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(7)	113
FIGURA 67 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(8)	113
FIGURA 68 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(9)	113
FIGURA 69 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(10)	114
FIGURA 70 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(25)	114
FIGURA 71 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(50)	114
FIGURA 72 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(75)	115
FIGURA 73 – CURVA DSC DO DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(100)	115
FIGURA 74 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(2)	115
FIGURA 75 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(3)	116
FIGURA 76 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(4)	116
FIGURA 77 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(6)	116
FIGURA 78 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(7)	117
FIGURA 79 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(8)	117

FIGURA 80 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(9)	117
FIGURA 81 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(10)	118
FIGURA 82 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(25)	118
FIGURA 83 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(50)	118
FIGURA 84 - CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(75)	119
FIGURA 85 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+GLICEROL(100)	119
FIGURA 86 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(2).....	119
FIGURA 87 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(3).....	120
FIGURA 88 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(4).....	120
FIGURA 89 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(5).....	120
FIGURA 90 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(6).....	121
FIGURA 91 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(7).....	121
FIGURA 92 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(8).....	121
FIGURA 93 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(9).....	122
FIGURA 94 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(10).....	122
FIGURA 95 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(25).....	122
FIGURA 96 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(50).....	123
FIGURA 97 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(75).....	123
FIGURA 98 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(100).....	123
FIGURA 99 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(1)+ÁGUA(10).....	124
FIGURA 100 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(2)+ÁGUA(10).....	124
FIGURA 101 - CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(3)+ÁGUA(10).	124
FIGURA 102 - CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(4)+ÁGUA(12).	125
FIGURA 103 - CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(5)+ÁGUA(15).	125
FIGURA 104 - CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(7)+ÁGUA(21).	125
FIGURA 105 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(8)+ÁGUA(24).....	126
FIGURA 106 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(9)+ÁGUA(27).....	126
FIGURA 107 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(10)+ÁGUA(30).....	126
FIGURA 108 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(25)+ÁGUA(75).....	127
FIGURA 109 - CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(50)+ÁGUA(150).....	127
FIGURA 110 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(75)+ÁGUA(225).....	127
FIGURA 111 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+UREIA(100)+ÁGUA(300).....	128
FIGURA 112 – CURVA DSC DO DES-CHCL(1)+U(2).	128
FIGURA 113 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(5).	129

FIGURA 114 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(7).	129
FIGURA 115 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(10).	129
FIGURA 116 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+GLICEROL(50).	130
FIGURA 117 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(5).	130
FIGURA 118 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(7).	130
FIGURA 119 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(10).	131
FIGURA 120 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(25).	131
FIGURA 121 – CURVA DO TGA PARA O DES-K ₂ CO ₃ (1)+ETILENOGLICOL(50).	131
FIGURA 122 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+GLICEROL(5).	132
FIGURA 123 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+GLICEROL(10).	132
FIGURA 124 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+GLICEROL(50).	132
FIGURA 125 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(5)..	133
FIGURA 126 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(10).	133
FIGURA 127 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+ETILENOGLICOL(50).	133
FIGURA 128 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+UREIA(5)+ÁGUA(15).	134
FIGURA 129 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+UREIA(10)+ÁGUA(30).	134
FIGURA 130 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+UREIA(50)+ÁGUA(150).	134
FIGURA 131 – CURVA DO TGA PARA O DES-CHCL(1)+UREIA(2).....	135

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – EVOLUÇÃO DAS GERAÇÕES DE LÍQUIDOS IÔNICOS, DIFERENCIAÇÃO E APLICAÇÕES.....	30
TABELA 2 – DIFERENTES COMBINAÇÕES DE DES.....	33
TABELA 3 – DIFERENTES DES'S SINTETIZADOS PARA REMOÇÃO DO GLICEROL.....	36
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO E ABREVIÇÃO DOS DES'S SINTETIZADOS.....	37
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DOS DES'S SINTETIZADOS.	37
TABELA 6 – HDB PARA FORMAÇÃO DE DES E SUAS REFERÊNCIAS.....	38
TABELA 7 – RELAÇÃO DE DES UTILIZADOS COM CARBONATO DE POTÁSSIO ENCONTRADOS NA LITERATURA.	39
TABELA 8 – REMOÇÃO DE GLICEROL DO BIODIESEL PELOS DES'S FORMADO A PARTIR DO CLORETO DE COLINA VARIANDO O HBD.	47
TABELA 9 – RELAÇÃO DE EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	52
TABELA 10 – RELAÇÃO DOS REAGENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO.	53
TABELA 11 – HDB COM SUAS REFERENTES TEMPERATURAS DE FUSÃO E RAZÃO MOLAR PARA FORMAÇÃO DO DES.....	53
TABELA 12 – DESCRIÇÃO DAS ESPECIFICAÇÕES E CONDIÇÕES PARA AVALIAÇÃO DO DES NO DSC.	55
TABELA 13 – DESCRIÇÕES DAS ESPECIFICAÇÕES E CONDIÇÕES DO DES NO TGA.....	58
TABELA 14 – ESPECIFICAÇÕES REÔMETRO PARA AS AMOSTRAS COM GLICEROL.....	59
TABELA 15 – ESPECIFICAÇÕES REÔMETRO PARA AS AMOSTRAS COM HDB DIFERENTE DE GLICEROL.....	59
TABELA 16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS DADOS DA LITERATURA PARA O SISTEMA CARBONATO DE POTÁSSIO E GLICEROL.	63
TABELA 17 – SAL E HDB UTILIZADOS PARA FORMAÇÃO DOS DES'S COM SUAS RESPECTIVAS RAZÕES MOLARES ENTRE PARÊNTESES.	64
TABELA 18 – SISTEMAS DE DES ESTUDADOS COM SUAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E TEMPO DE PREPARO.	65

TABELA 19 – PARÂMETROS DO MODELO DE VISCOSIDADE DINÂMICA A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.	74
TABELA 20 - PARÂMETROS DO MODELO DE VISCOSIDADE DINÂMICA A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.	74
TABELA 21 – PARÂMETROS DO MODELO DE VISCOSIDADE DINÂMICA A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.	74
TABELA 22 – PARÂMETROS DO MODELO DE VISCOSIDADE DINÂMICA A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.	74
TABELA 23 – PARÂMETROS DO MODELO DE VISCOSIDADE DINÂMICA A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS.	75
TABELA 24 – RESULTADOS DA ANÁLISE TGA PARA AS AMOSTRAS DE DES’S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}	80
TABELA 25 - RESULTADOS DA ANÁLISE TGA PARA AS AMOSTRAS DE DES’S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOFLICOL}	80
TABELA 26 - RESULTADOS DA ANÁLISE TGA PARA AS AMOSTRAS DE DES’S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}.....	81
TABELA 27 - RESULTADOS DA ANÁLISE TGA PARA AS AMOSTRAS DE DES’S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL}	81
TABELA 28 - RESULTADOS DA ANÁLISE TGA PARA AS AMOSTRAS DE DES’S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA + ÁGUA}	81
TABELA 29 – CONFIRMAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}.....	83
TABELA 30 - CONFIRMAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOGLICOL}.	83
TABELA 31 - CONFIRMAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}.....	83
TABELA 32 - CONFIRMAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL}.	83
TABELA 33 – COMPARAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ÁGUA NAS AMOSTRAS DO SISTEMA CLORETO DE COLINA E UREIA E ÁGUA.....	84
TABELA 34 – RELAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO, TRANSIÇÃO VÍTREA E CONGELAMENTO DOS DES’S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}.	86

TABELA 35 - RELAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO, TRANSIÇÃO VÍTREA E CONGELAMENTO DOS DES'S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOGLICOL}.....	86
TABELA 36 - RELAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO, TRANSIÇÃO VÍTREA E CONGELAMENTO DOS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}.	87
TABELA 37 - RELAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO, TRANSIÇÃO VÍTREA E CONGELAMENTO DOS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL}.....	87
TABELA 38 - RELAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO, TRANSIÇÃO VÍTREA E CONGELAMENTO DOS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA E ÁGUA}.	88
TABELA 39 - RELAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO, TRANSIÇÃO VÍTREA E CONGELAMENTO DOS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA}.	88
TABELA 40 – RELAÇÃO FRAÇÃO MOLAR E RAZÃO MOLAR DOS DES'S ESTUDADOS.....	91
TABELA 41 – COMPARAÇÃO ENTRE O PONTO EUTÉTICO E AS TEMPERATURAS DE FUSÃO DOS COMPONENTES PUROS.....	95
TABELA 42 – CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ESTABELECIDAS NESTE TRABALHO PARA OS DES'S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + GLICEROL}.	97
TABELA 43 - CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ESTABELECIDAS NESTE TRABALHO PARA OS DES'S DO SISTEMA {CARBONATO DE POTÁSSIO + ETILENOGLICOL}.....	97
TABELA 44 - CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ESTABELECIDAS NESTE TRABALHO PARA OS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + GLICEROL}.....	98
TABELA 45 - CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ESTABELECIDAS NESTE TRABALHO PARA OS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + ETILENOGLICOL}.	98
TABELA 46 - CORRELAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ESTABELECIDAS NESTE TRABALHO PARA OS DES'S DO SISTEMA {CLORETO DE COLINA + UREIA + ÁGUA} E {CLORETO DE COLINA + UREIA}.	98

TABELA 47 – RESULTADOS E COMPARAÇÃO DAS TG DOS DES'S CALCULADOS PELO SOFTWARE E PELA METODOLOGIA DESENVOLVIDA.	107
---	-----

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	60
EQUAÇÃO 2	60
EQUAÇÃO 3	60
EQUAÇÃO 4	60
EQUAÇÃO 5	60
EQUAÇÃO 6	62
EQUAÇÃO 7	107
EQUAÇÃO 8	108
EQUAÇÃO 9	108
EQUAÇÃO 10	108
EQUAÇÃO 11	108
EQUAÇÃO 12	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIATURAS

ANNs – Redes Neurais Artificiais (Artificial Neural Networks);
ASTM – American Society for Testing and Materials;
BSA – Bovine Serum Albumin (Albumina de Serum Bovino);
DES – Deep Eutectic Solvent - Solvente Eutético Profundo;
DES's – Deep Eutectic Solvents – Solventes Eutéticos Profundos;
DGs – Diglicerídeos;
DMA – Desvio Médio Absoluto;
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;
EMULTEC – Laboratório de Emulsões;
HDB – Hydrogen Bond Donor - Doador de Hidrogênio;
HDB's – Hydrogen Bond Donor - Doadores de Hidrogênio;
IUPAC - Internacional Union of Pure and Applied Chemistry;
LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivo;
LATOS – Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação;
LI – Líquido Iônico;
LI's – Líquidos Iônicos
MGs – Monoglicerídeos;
TGA – Termogravimetria;
TRy – Trypsin (Tripsina);

SÍMBOLOS

°C – Graus Celsius
°C/min – Graus Celsius por minuto;
%finald – porcentagem final na temperatura de decomposição (Td);
%final – porcentagem de decomposição em 600 °C;
ChCl – Cloreto de Colina;
g/cm³ – gramas por centímetro cúbico;

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission);

K – Kelvin;

K_2CO_3 – Carbonato de Potássio;

KOH – Hidróxido de Potássio;

mg – miligramas;

mg/kg – miligrama por quilograma;

ml/min – mililitros por minutos;

mPas – milipascal segundo;

MTPB – Brometo de Metil Trifenilfosfônio;

rpm – Rotação por minuto;

Td – Temperatura de Decomposição;

Tf – Temperatura de Fusão;

Tfd – Temperatura Final de Decomposição;

Tfinal – Temperatura final;

Tg – Temperatura de Transição Vítrea;

Tinicial – Temperatura inicial;

Tts – Temperatura de Transição de Fase;

%m - Porcentagem em Peso.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	25
1.1 INTRODUÇÃO	25
1.2 OBJETIVOS	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
2.1.1 Solvente Eutético Profundo (DES) e Líquido Iônico (LI): Definições	28
2.1.2 História do LI e do DES	28
2.1.3 Síntese dos DES's	31
2.1.4 Propriedades e estruturas químicas dos DES's	32
2.2 ESTADO DA ARTE	35
2.2.1 Síntese dos DES's	35
2.2.1.1 Síntese dos DES's à base de Cloreto de Colina	35
2.2.1.2 Síntese dos DES's à base de Carbonato de Potássio	39
2.2.2 Aplicações dos DES's	40
2.2.3 Equilíbrio Sólido-Líquido dos DES's	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES	52
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE DES'S	54
3.3 AVALIAÇÃO DO PERFIL TÉRMICO DOS DES'S POR DSC E TGA	54
3.4 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DOS DES'S	58
3.5 DETERMINAÇÃO DO pH DOS DES'S	60
3.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS DES'S	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	62
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	63
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DES'S: DENSIDADE, pH E VISCOSIDADE	67
4.3.1 Determinação da Densidade dos DES's	67
4.3.2 Determinação do pH dos DES's	70
4.3.3 Determinação da Viscosidade dos DES's	71

4.4 PERFIL TÉRMICO DOS DES'S: TGA E DSC	78
4.4.1 Perfil Térmico TGA	78
4.4.2 Perfil Térmico DSC	84
4.5 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DOS DES'S	90
4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
5 CONCLUSÃO	100
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
REFERÊNCIAS	102
ANEXO A	107
ANEXO B	109
ANEXO C	129

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Embora a condição ideal em processos ambientalmente seguros envolva a eliminação do uso de solventes, estes podem ter papel importante nas transferências de calor e massa e no equilíbrio químico. Assim a sustentabilidade vem ganhando força em pesquisas e nas melhorias das indústrias. Muitos são os desafios para se ter um processo ambientalmente correto.

Atualmente os líquidos iônicos vêm sendo cada vez mais estudados pelos cientistas e engenheiros devido às suas propriedades. Estes solventes são considerados “solventes verdes” capazes de substituir os processos químicos tradicionais por novos processos considerados ambientalmente sustentáveis.

Os líquidos iônicos, começaram a ser investigados na produção do biodiesel, pois no processo de fabricação existem algumas desvantagens e ainda está relacionado com solventes convencionais. O biodiesel é formado a partir de um triglicerídeo ou ácido graxo (óleo vegetal ou gordura animal) e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. Ao fim do processo têm-se dois produtos, sendo o principal o biodiesel e o secundário o glicerol. Após sua produção, o biodiesel deve ser purificado para retirada das impurezas. Os métodos convencionais de purificação do biodiesel são a lavagem a seco e a lavagem a úmido. Porém, estes métodos de purificação utilizam muita água e não são ambientalmente corretos, devido, também, ao grande número de efluentes.

Verifica-se, então, na produção do biodiesel dois problemas: uma grande produção de glicerol e uma metodologia ultrapassada de purificação.

Sendo assim, estudos a respeito da implantação de líquidos iônicos na purificação de biodiesel foram investigados. A partir destes estudos estabeleceu-se que os líquidos iônicos utilizados eram uma variação. Este tipo de líquido iônico foi chamado de solvente eutético profundo (DES – *Deep Eutectic Solvent*).

Os estudos da aplicação dos DES's na purificação do biodiesel tornaram o processo de purificação mais barato e ambientalmente correto. Isto se deve pelo fato eliminação da água no processo e a possível aplicação do subproduto, glicerol, na sintetização dos DES's. Assim, com este solvente consegue-se uma indústria que trabalha em um ciclo, com praticamente nenhum resíduo, já que seus dois produtos são utilizados e o DES pode ser aplicado várias vezes sem processos de purificação.

Esses “novos” solventes, DES, oferecem oportunidades únicas na substituição dos processos químicos tradicionais por novas tecnologias ambientalmente sustentáveis; onde, os resíduos são minimizados com o objetivo de melhorar a eficiência promovendo benefícios ambientais e econômicos.

O solvente eutético profundo (DES), é uma mistura de um sal com um ou mais compostos orgânicos doadoras de hidrogênio (*Hydrogen Bond Donor* - HBD), tais como: amidas, aminas, alcoóis e ácidos carboxílicos. O DES é uma mistura que tem ponto de fusão bem inferior ao de qualquer um dos seus componentes puros.

Os solventes eutéticos profundos têm sido considerados uma variação dos líquidos iônicos, pois possuem propriedades físico-químicas semelhantes (exemplo: líquidos a temperatura de 100 °C ou abaixo). Constituem uma boa alternativa, pois apresentam algumas vantagens em relação aos demais líquidos iônicos, destacando-se: menor custo e facilidade de síntese. Assim, garante-se uma redução significativa dos custos do processo, demonstrando a sua relevância econômica para suprir os problemas dos métodos conhecidos e minimizar a geração de resíduos e consequentemente os custos relativos ao seu tratamento. Entretanto, a utilização de solvente eutético profundo é uma tecnologia ainda a ser avaliada, sendo necessário investigar as características dos DES's, bem como definir uma metodologia para possíveis aplicações e posterior recuperação dos DES's empregados.

Neste sentido, o presente trabalho pretende contribuir na ampliação do conhecimento de algumas propriedades físico-químicas dos DES por meio da viscosidade, pH, densidade e decomposição a partir do TGA; como, também, avaliar o comportamento destes DES's por meio de curvas de equilíbrio sólido-líquido utilizando DSC. Assim sendo, este estudo tem caráter fundamental envolvendo sistemas já conhecidos de DES's visando um melhor conhecimento a respeito dos DES's.

Esta dissertação de mestrado é composta por seis capítulos. Apresenta no segundo capítulo uma revisão bibliográfica e um correspondente estado da arte refe-

rente aos DES's e algumas aplicações. No terceiro capítulo são definidas as metodologias e os materiais utilizados para a síntese e caracterização dos DES's; no quarto capítulo são abordados os resultados obtidos; no quinto capítulo tem-se as conclusões referente ao estudo e por fim, no sexto capítulo, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi caracterizar solventes eutéticos profundos (DES's) capazes de serem aplicados em extração líquido-líquido, principalmente purificação do biodiesel, bem como determinar o equilíbrio sólido-líquido destas misturas.

Cabe observar, também, que os objetivos específicos foram:

- ✓ seleção e avaliação de diferentes misturas para a formação de DES;
- ✓ caracterização dos DES's selecionados;
- ✓ estudo do equilíbrio sólido-líquido de formação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo possui o propósito de discorrer sobre o histórico, propriedades, organização estrutural, síntese e caracterização dos solventes eutéticos profundos.

Uma revisão simplificada sobre a purificação do biodiesel com DES será abordada, assim como as demais aplicações e diferentes metodologias e sistemas de DES's.

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.1 Solvente Eutético Profundo (DES) e Líquido Iônico (LI): Definições

A maioria dos solventes eutéticos profundos (DES's) possuem características semelhantes às dos líquidos iônicos (LI's) "convencionais" (WANG *et al.*, 2014). Devido a estas semelhanças a comparação entre os dois vem sendo discutida. Para Stojković *et al.* (2014), os solventes eutéticos contêm um componente molecular significativo e os pesquisadores mostram ambivalência sobre a possibilidade de ser formalmente classificados como líquidos iônicos. No entanto, os DES's, possuem algumas diferenças dos líquidos iônicos: preparação, baixa ou nenhuma toxicidade, não reatividade com a água, biodegradabilidade, além de ser uma mistura de um sal orgânico com um composto orgânico (Wang *et al.*, 2014).

2.1.2 História do LI e do DES

Os líquidos iônicos originalmente eram chamados de sais fundidos. O primeiro relato foi apresentado em 1888 por Gabriel e Weiner os quais desenvolveram um dos

primeiros líquidos iônicos à temperatura ambiente, o nitrato de 2-hidroxietilamônio. De acordo com Dupont (2004), em 1914, Paul Walden sintetizou o nitrato de etilamônio o qual possui ponto de fusão de 12 °C. Dupont (2004) afirma que a mistura de 1-etil-3-metilimidazólio com tricloreto de alumínio em 1951 foi o primeiro LI sintetizado a partir de sais de imidazol. O sal de imidazol é formado pela protonação no nitrogênio do imidazol e têm sido extensivamente utilizado para a síntese de LI. Entretanto, estes líquidos iônicos são instáveis ao ar e água, limitando a sua aplicação.

Na década de 1990 são encontrados, também, relatos referentes às sínteses dos LI's. Somente na década atual o LI foi arbitrariamente considerado um sal fundido com ponto de fusão menor do que 100 °C (Soromenho, 2011). O tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio ou hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio, em 1992, foram sintetizados por Wilkes e Zawrotko como um LI estável em ar e água, podendo ser ou não solúveis em água (Álvarez, 2010).

Em meados de 2000 os LI's começam a ser comercializados e novos LI's vêm sendo estudados a partir de então. De acordo com Álvarez (2010), existe uma infinidade de sais de baixo ponto de fusão, nunca antes explorados como sais fundidos, mas que oferecem novas oportunidades para a exploração e descoberta. Cita, ainda, que não há, então, dúvida alguma quanto ao crescimento futuro das investigações sobre o uso de líquidos iônicos como solventes, reagentes e catalisadores.

Os líquidos iônicos têm atraído o interesse, também, pela sua gama diversificada de aplicações. Segundo Olivier-Bourbigou (2009) o interesse e expansão dos LI's conduzem a novos conhecimentos referentes às propriedades físico-químicas, à concepção de novas famílias de líquidos iônicos e utilizações na indústria, principalmente, nas áreas de alimentos, petroquímica e química.

A Tabela 1 relaciona estas novas famílias de líquidos iônicos que têm sido gerados a partir de estudos referentes às propriedades físico-químicas e estrutura química destes novos solventes (LI's). A Tabela1 relaciona, também, cada nova família com suas variações e aplicações.

Tabela 1 – Evolução das gerações de líquidos iônicos, diferenciação e aplicações.

Tipo de líquido iônico	Característica principal	Aplicação
Multi funcionais	Agente estabilizante.	Catálises ácidas ou básicas e como agentes de transferência de fase.
Solvente de Polaridade Comutável (SPS)	Solventes líquidos que podem ser considerados neutros e se convertem em LIs polares na presença de CO ₂ .	Polimerização de ciclo-hexeno com CO ₂ catalisada com CrCl.
Sais de Metal	LI's formados com íons metálicos.	Catalisador em processos oxidativos, principalmente usados como potenciais ácidos de Lewis.
Quiral	LI's quirais baseados em ânions quirais naturais.	Catálise assimétrica, espectroscopia e cromatografia.
Polarizável Suportado	São sintetizados a partir da resina Merrifield (tipo de poliestireno).	Solvente reutilizável para sínteses orgânicas e processos catalíticos.
Solvente Prótico (PILs)	São sintetizados através da transferência de um grupo alquilo para o nitrogênio por meio de reações SN ₂ . São formados pela transferência direta de prótons de um ácido de Bronsted para uma base.	Aplicações em tecnologias de células de combustíveis.
Solvente Eutético Profundo (DES)	Solvente eutético é uma mistura de dois ou mais compostos que tem um ponto de fusão mais baixo do que qualquer um de seus componentes	Catalisador na produção de biodiesel e também como solvente purificador do biodiesel.

Fonte: Adaptado de Olivier-Bourbigou (2009); A autora (2016).

Recentemente a família de LI denominada DES (Deep Eutectic Solvent - Solvente Eutético Profundo) vem atraindo grande interesse gerando estudos referente a sínteses orgânicas, eletroquímicas e preparação de nanomateriais (Wang *et al.*, 2015). Esta nova família começou a ser relatada por Abbott *et al.* (2003), segundo Hamad *et al.* (2015). Solventes eutéticos profundos compreendem as misturas de sais de haletos orgânicos como um composto orgânico doador de hidrogênio (HBD), tais como: amidas, aminas, alcoóis e ácidos carboxílicos. Nestas ocorre à formação de uma mistura eutética com um ponto de fusão mais baixo que o de cada componente individual (Liu *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2015).

No estudo de Abbott *et al.* (2003) ocorreu a mistura de cloreto de colina e ureia na razão molar de 1:2, respectivamente, que formou uma mistura eutética com ponto de fusão em 12 °C. Os DES's começaram a ser utilizados, também, como solventes para limpeza de metais antes da galvanoplastia e como meio para deposição eletroquímica (Hamad *et al.*, 2015).

Dai (2013) estabeleceu que a diferença entre um LI e um DES pode ser definida da seguinte maneira: LI's são classes de sais orgânicos com baixo ponto de fusão, já DES's são misturas de componentes que tem ponto de fusão mais baixo que o ponto de fusão de cada componente individual.

2.1.3 Síntese dos DES's

Dois métodos têm sido mais utilizados para a síntese dos DES's: o método de evaporação e o método de aquecimento. No método de evaporação os componentes são dissolvidos em água e então evaporados a 50 °C. Já o método de aquecimento, a mistura é aquecida à 50 °C sob agitação de 300 rpm (Daí, 2013).

Outros métodos para a síntese dos DES's foram encontrados na literatura. Abbott *et al.* (2007) aqueceu o sal (ChCl) e o HBD (glicerol) numa placa de aquecimento a 50 °C até um líquido transparente e homogêneo ser formado. Hayyan *et al.* (2010) desenvolveram uma metodologia para produção dos DES's com os mesmos compostos que Abbott *et al.* (2007), porém neste o ChCl foi seco sob vácuo antes da mistura.

Em 2013, Naser *et al.*, sintetizaram um DES com o sal carbonato de potássio e como HBD o glicerol aquecendo a mistura em 80 °C sob agitação de 400 rpm por 2 horas. Ainda neste ano, Dai desenvolveu uma metodologia onde o sal (ChCl) foi recristalizado a partir de etanol absoluto, filtrado e seco a vácuo. Então a mistura eutética foi formada com agitação a 100 °C.

Contudo, observa-se que, segundo Dai (2013), o método de aquecimento é o mais seguro, haja vista que os componentes são geralmente instáveis.

2.1.4 Propriedades e estrutura química dos DES's

Devido às semelhanças entre DES's e LI's, a comparação entre os dois vem sendo discutida. Os solventes eutéticos contêm um componente molecular significativo e os pesquisadores mostram ambivalência sobre a possibilidade de ser formalmente classificados como líquidos iônicos (Stojković *et al.*, 2014). Além disso, as propriedades físico-químicas dos DES's são semelhantes as dos LI's comuns (Xu *et al.*, 2015). No entanto, os DES's possuem algumas diferenças com relação aos LI's, sua síntese é simples uma vez que seus componentes, sal e HBD, se misturam facilmente para a conversão em um DES, sem a necessidade de uma posterior purificação; possui baixo custo de produção devido ao baixo custo dos materiais, além de apresentar boa biocompatibilidade, quando usado sal de amônio quartenário como o cloreto de colina (Hayyan *et al.*, 2013).

Com o intuito de determinar as possíveis aplicações dos DES's em processos químicos industriais, é necessário conhecer as propriedades físico-químicas dos DES's, tais como: viscosidade, pH e densidade (Leron *et al.*, 2012; Hayyan *et al.*, 2013). Estas propriedades são influenciadas pelo HBD e presença de água (Dai *et al.*, 2013). Além disso, o HBD afeta a estrutura química da mistura (Hayyan *et al.*, 2013).

A diluição do DES na água ou sua síntese na presença de água resulta na perda de existência de ligação de hidrogênio, e conseqüentemente, o desaparecimento da estrutura espacial do DES (Dai, 2013).

Uma das propriedades físico-químicas dos DES's mais influenciadas pela água é a viscosidade. Na presença de água a viscosidade do DES tende a diminuir. A viscosidade dos DES's também sofre influência da temperatura, razão molar e o tipo de

HBD (Dai *et al.*, 2013). O tipo de HBD utilizado na síntese dos DES's possui grande influência sobre a viscosidade dos DES's devido às ligações de hidrogênio que ocorrem, pois a estrutura espacial destes possui grande influência sobre a formação e estabilidade das ligações de hidrogênio presentes no DES (Liu *et al.*, 2014; Dai, 2013).

A densidade dos DES's é influenciada pela temperatura e proporção molar. Com o acréscimo da proporção do HBD no DES o valor da densidade tende ao valor da densidade do HBD puro (Dai *et al.*, 2013; Leron *et al.*, 2012; Shahbaz *et al.*, 2012).

Leron *et al.* (2012) desenvolveram uma metodologia a partir do densímetro *Anton Paar*. Este trabalho, de Leron *et al.* (2012), bem como o trabalho de Yadav e Pandey (2014) estabeleceram a densidade do DES cloreto de colina e etilenoglicol (ethaline) cloreto de colina e glicerol (glycine) e cloreto de colina e ureia (reline); todos na razão molar 1:2.

Uma das principais características dos DES é o ponto de fusão muito mais baixo do que o de qualquer um de seus componentes individuais, ou seja, DES's apresentam ponto eutético. Isto se deve, também, pela influência do HBD e a formação de ligação de hidrogênio intermolecular (Dai *et al.*, 2013). Esta característica é relacionada na Tabela 2 onde a formação do DES é estabelecida pelo sal cloreto de colina com variação dos HBD's. A partir desta propriedade, ponto de fusão, ocorre a determinação dos diagramas de equilíbrio sólido-líquido.

Tabela 2 – Diferentes combinações de DES.

HDB	sal:HBD	T _f sal (°C)	T _f DES (°C)	T _f HBD (°C)
Ureia	1:2	139,62	12,00	103,30
Ácido cítrico	1:1	139,62	69,00	153,00
Etilenoglicol	1:2	139,62	-20,00	-12,90
Glicerol	1:2	139,62	-40,00	18,10

Fonte: Adaptado de Dai *et al.*, 2013; Shahbaz *et al.*, 2010; Hayyan *et al.*, 2009.

Alguns trabalhos apresentam de forma sucinta os diagramas de fase relacionando ponto de fusão ou ponto de congelamento em função da fração molar do HBD. Na Figura 1 observa-se, de forma a exemplificar, um destes resultados encontrados para o sistema cloreto de colina e ureia.

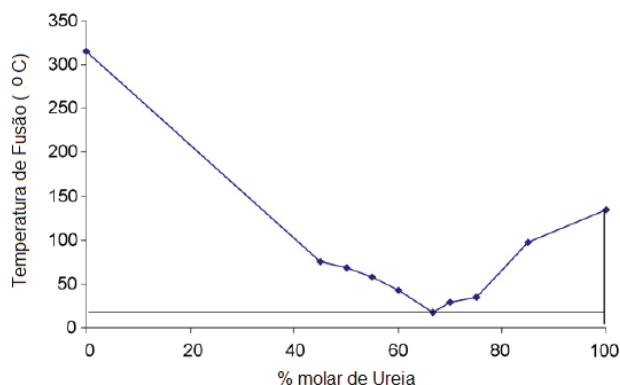


Figura 1 – Diagrama de fase das misturas eutéticas do DES à base de cloreto de colina e ureia. Fonte: MorrisonT *et al.*, 2009.

O ponto de fusão dos DES's também é influenciado pelo sal utilizado em sua síntese. Os diferentes sais de colina diminuem o ponto de fusão do DES de acordo com seu ânion na seguinte ordem $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$, o que sugere uma correlação com a força da ligação de hidrogênio formada com o HBD (Dai, 2013).

Outras propriedades dos DES's importantes são: transição vítrea, ponto peritético, porcentagem de água e temperatura de decomposição (Shahbaz *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014). Estas propriedades são determinadas a partir das técnicas de DSC e TGA. Estas propriedades auxiliam na escolha de DES para cada aplicação.

A transição vítrea presente nos DES's normalmente ocorre abaixo de $-50\text{ }^\circ\text{C}$, este fator indica que os DES's que apresentam essa propriedade nesta condição são complexos supramoleculares (Dai, 2013).

O ponto peritético é característico de sistemas em que dois componentes, A e B, formam um composto intermediário C com proporção estequiométrica em relação aos puros. Quando o composto formado é instável na região próxima ao seu ponto de fusão, isto é, o material obtido na fusão do composto C possui uma composição diferente do mesmo, tem-se um ponto incongruente ou ponto peritético (Rolemberg, 2002).

A respeito das características químicas do DES, pode-se descrever de forma geral da seguinte maneira: $C_{at}^+ X^- zY$, onde C_{at}^+ é o cátion proveniente do sal (normalmente um amônio quaternário), X é uma base de Lewis, Y é um ácido de Bronsted e z refere-se ao número de moléculas de Y que reagem com X. O sistema mais utilizado é com o amônio quaternário cloreto de colina (ChCl): $ChCl, HOC_2H_4N^+(CH_3)_3Cl^-$ (Smith *et al.*, 2014).

rpm e 50 °C durante 1 hora até um líquido transparente e homogêneo ser formado. Não foi realizado nenhum teste destes DES's.

No mesmo, Shahbaz *et al.* (2010) realizaram, também, a síntese de DES a partir do cloreto de colina. Inicialmente o cloreto de colina foi seco sob vácuo, então foi misturado com etilenoglicol em diferentes razões molares a 60 °C e agitação de 300 rpm até um líquido transparente e homogêneo, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Diferentes DES's sintetizados para remoção do glicerol.

Sal	HDB	Sal:HDB	Abreviatura
Cloreto de colina	Etilenoglicol	1:1,75	DES1
Cloreto de colina	Etilenoglicol	1:2	DES2
Cloreto de colina	Etilenoglicol	1:2,25	DES3
Cloreto de colina	Etilenoglicol	1:2,5	DES4

Fonte: SHAHBAZ *et al.*, 2010.

Os DES's foram caracterizados, quanto à viscosidade a 25 °C em um viscosímetro rotativo. Foi avaliado, também, os pontos de fusão dos DES's por DSC. Na Figura 3 foi possível observar que a viscosidade do DES declina gradualmente em relação à fração molar de etilenoglicol no DES. Tal declínio é atribuído à baixa viscosidade do etilenoglicol. Observa-se, ainda, que a temperatura mínima eutética é alcançada pelo DES2 e corresponde à -66 °C. A baixa viscosidade dos DES's provoca um aumento da eficiência da mistura (SHAHBAZ *et al.*, 2010).

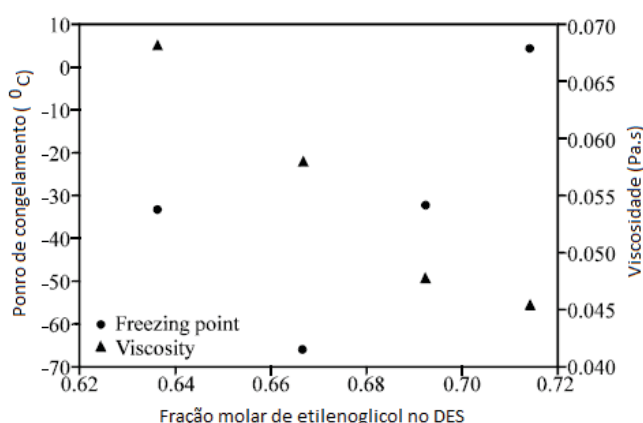


Figura 3 – Ponto de congelamento e viscosidade para os DES1, DES2, DES3 e DES4 em função da fração molar de etilenoglicol.
Fonte: SHAHBAZ *et al.*, 2010.

Dando continuidade ao trabalho, Shahbaz *et al.* (2011b) sintetizaram os DES's e os caracterizaram. Na Tabela 4 estão relacionados os DES's sintetizados com suas razões molares, abreviações utilizadas e temperatura de congelamento observadas.

Tabela 4 – Composição e abreviação dos DES's sintetizados.

Sal	HDB	Razão molar (Sal:HDB)	Abreviação	Temperatura de congelamento (K)
Cloreto de colina	Glicerol	1:1	DES1	281,18
Cloreto de colina	Glicerol	1:2	DES2	237,00
Cloreto de colina	Glicerol	1:3	DES3	240,50
Cloreto de colina	Etilenoglicol	1:1,75	DES4	239,83
Cloreto de colina	Etilenoglicol	1:2	DES5	207,14
Cloreto de colina	Etilenoglicol	1:2,5	DES6	277,30

Fonte: Adaptado de Shahbaz *et al.* (2011).

Shahbaz *et al.* (2012) realizaram, ainda, outro estudo no qual sintetizaram os DES's apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição dos DES's sintetizados.

Sal	HDB	X_{sal}	X_{HDB}	Abreviação
Cloreto de colina	Etilenoglicol	0,33	0,67	DES1
Cloreto de colina	Etilenoglicol	0,31	0,69	DES2
Cloreto de colina	Etilenoglicol	0,28	0,72	DES3
Cloreto de colina	2,2,2 trifluoracetamida	0,40	0,60	DES4
Cloreto de colina	2,2,2 trifluoracetamida	0,33	0,67	DES5
Cloreto de colina	2,2,2 trifluoracetamida	0,28	0,72	DES6
Cloreto de colina	Glicerol	0,50	0,50	DES7
Cloreto de colina	Glicerol	0,40	0,60	DES8
Cloreto de colina	Glicerol	0,33	0,67	DES9

Fonte: Adaptado de Shahbaz *et al.* (2011).

Existem, ainda, outros trabalhos que definem a síntese de DES utilizando o sal cloreto de colina, sendo que suas variações e referências são definidas em forma simplificada na Tabela 6.

Tabela 6 – HDB para formação de DES e suas referências.

HDB	Referência
Ureia	ABBOTT, 2002
Ácidos etanodióico, propanílico, adípico, fenilacético, fenilpropionico, tricarbalílico e succínico	ABBOTT, 2004
Ureia	WANG, 2014
Glucose, glicerol e ácido oxálico	RADOŠEVIĆ, 2015

Fonte: A autora (2016).

2.2.1.2 Síntese dos DES's à base de Carbonato de Potássio

Naser *et al.* (2013) e Mijalli *et al.* (2014), desenvolveram DES's utilizando um sal que não havia sido utilizado, o carbonato de potássio (K_2CO_3). Na Tabela 7 estão relacionados o sal e os HDB utilizados em cada trabalho. A síntese destes DES seguiu o método de aquecimento, porém com algumas modificações, o DES foi colocado em uma incubadora com agitação de 400 rpm e 80 °C por aproximadamente 120 minutos até se obter um líquido homogêneo.

Tabela 7 – Relação de DES utilizados com carbonato de potássio encontrados na literatura.

Sal	HDB	Nome	Razão Molar	Referência
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES1 / DES-G1	1:1	Naser <i>et al.</i> , 2013; Mijalli <i>et al.</i> , 2014.
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES2 / DES-G2	1:2	Naser <i>et al.</i> , 2013; Mijalli <i>et al.</i> , 2014.
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES3 / DES-G3	1:3	Naser <i>et al.</i> , 2013; Mijalli <i>et al.</i> , 2014.
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES4 / DES-G4	1:4	Naser <i>et al.</i> , 2013; Mijalli <i>et al.</i> , 2014.
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES5 / DES-G5	1:5	Naser <i>et al.</i> , 2013; Mijalli <i>et al.</i> , 2014.
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES6 / DES-G6	1:6	Naser <i>et al.</i> , 2013; Mijalli <i>et al.</i> , 2014.
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES7	1:7	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES8	1:8	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES9	1:9	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES10	1:10	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES11	1:25	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES12	1:50	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES13	1:75	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Glicerol	DES14	1:100	Naser <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Etilenoglicol	DES-EG1	1:4	Mijalli <i>et al.</i> , 2013
K ₂ CO ₃	Etilenoglicol	DES-EG2	1:5	Mijalli <i>et al.</i> , 2014
K ₂ CO ₃	Etilenoglicol	DES-EG3	1:6	Mijalli <i>et al.</i> , 2014
K ₂ CO ₃	Etilenoglicol	DES-EG4	1:7	Mijalli <i>et al.</i> , 2014
K ₂ CO ₃	Etilenoglicol	DES-EG5	1:8	Mijalli <i>et al.</i> , 2014

Fonte: Adaptado de Naser *et al.* (2013) e Mijalli *et al.* (2014).

As razões molares de 1:1, 1:2 e 1:3, DES1 e DES-G1, DES2 e DES-G2, DES3 e DES-G3, respectivamente, não formam solvente eutético profundo. Observou-se, então, segundo Naser *et al.* (2013) e Mijalli *et al.* (2014) a formação de um gel viscoso esbranquiçado.

Os DES's a base de carbonato de potássio são economicamente mais viáveis que os a base de cloreto de colina. Porém, estes DES's não podem ser empregados na purificação do biodiesel devido a composição inorgânica presente no carbonato de potássio, esta fração pode interferir na aplicação do biodiesel gerando algumas impurezas que poderão causar danos futuros (Regulamento técnico ANP Nº 4/2012). As aplicações destes DES's devem ser avaliadas em trabalhos futuros.

2.2.2 Aplicações dos DES's

2.2.2.1 Purificação do biodiesel empregando DES

Abbott *et al.* (2007), também, desenvolveram uma aplicação para os DES's sintetizados. Após a síntese dos DES's os pesquisadores realizaram a purificação do biodiesel bruto. O DES foi adicionado ao biodiesel sob agitação e deixado em repouso por 30 minutos, para eliminação das impurezas do biodiesel. A Figura 4 representa estes resultado obtido por Abbott *et al.* (2007).

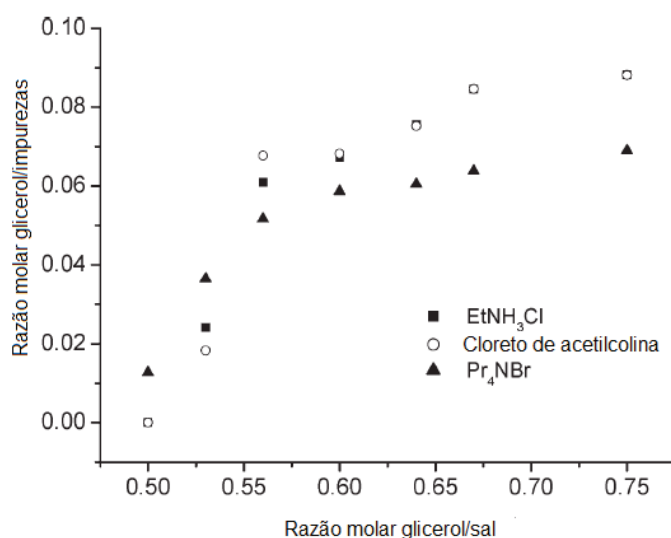


Figura 4 – Razão molar de glicerol : impurezas remanescentes na fase biodiesel depois da lavagem com diferentes misturas sal-glicerol.

Fonte: ABBOTT *et al.*, 2007.

A partir dos resultados observados na Figura 4 verificou-se que o sal cloreto de EtNH₃Cl apresentou os melhores resultados em termos de remoção do glicerol.

Abbott *et al.* (2007) concluem que o uso de DES a partir de sais de amônio quaternário para remoção do glicerol do biodiesel bruto é positivo; porém, mais investigações devem ocorrer para o melhoramento do método, pois a recuperação do glicerol e do DES utilizados devem ser estudadas, bem como, melhores proporções molares DES:biodiesel devem ser investigadas.

Hayyan *et al.* (2010) trataram da purificação do biodiesel de óleo de palma a partir do DES de uma maneira diferente da abordada por Abbott *et al.* (2007). Neste trabalho, Hayyan *et al.* (2010), o processo de purificação ocorre logo após a reação de transesterificação utilizando extração líquido-líquido, tendo o DES como o solvente de separação. A Figura 5 representa o processo de purificação do biodiesel descrito pelos autores.

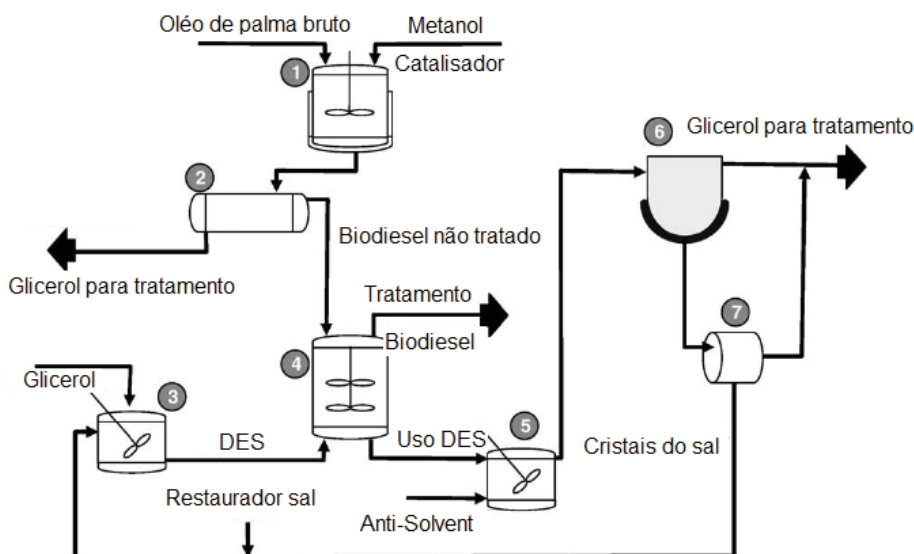


Figura 5 – Esquema do processo de purificação do biodiesel. 1 – Reação de transesterificação, 2 – decantador, 3 – síntese do DES em um tanque de mistura, 4 – extração, 5 – tanque de mistura, 6 – cristalizador, 7 – filtro rotativo.
Fonte: HAYYAN *et al.*, 2010.

A composição do DES (ChCl:glicerol) afeta o processo de extração, à medida que se acrescenta o HBD (glicerol). A capacidade de remoção do glicerol da mistura por meio do DES é reduzida com o acréscimo de HBD (Figura 6). Isto ocorre, pois este DES utiliza como HBD o glicerol. Logo, quanto maior a composição do HBD no DES, maior será sua tendência em atrair moléculas do HBD presente no biodiesel. Hayyan *et al.* observaram a existência de uma composição ideal de DES para cada extração (Figura 6). Esta composição de DES otimizada é de 1:1 (cloreto de colina:glicerol) para uma razão de biodiesel:DES de 1:1 e 1:1,25 (cloreto de colina:glicerol) para uma razão de biodiesel:DES de 1:1,5 e 1:2.

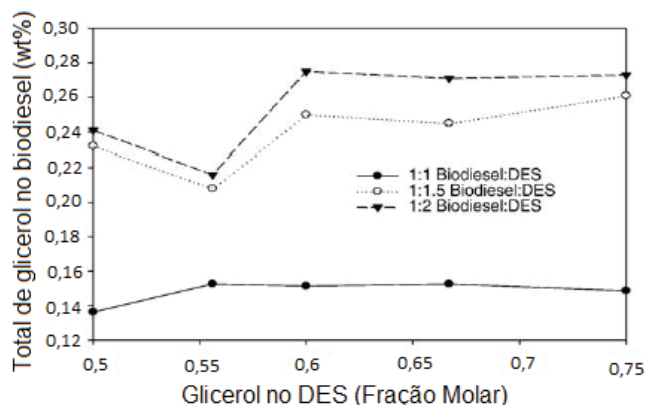


Figura 6 – Total de glicerol presente no biodiesel depois da extração.
Fonte: HAYYAN *et al.*, 2010.

Segundo os autores, um melhor rendimento é encontrado para a extração com a razão molar de 1:1 (DES:biodiesel), resultando na melhor distribuição de soluto no sistema de extração. O biodiesel purificado cumpriu os padrões internacionais e o solvente eutético pôde ser recuperado. Contudo, segundo os autores, novas pesquisas devem ser realizadas na otimização e no processo de recuperação. Ainda, segundo Hayyan *et al.* (2010), este método é mais eficiente que os métodos convencionais por ser uma alternativa mais barata e ambientalmente correta.

Shahbaz *et al.* (2010) trabalharam somente com um tipo de sal (cloreto de colina), variando nos HBD (etilenoglicol e 2,2,2-trifluoracetamida), o que difere dos dois primeiros trabalhos. Para efetuar a extração líquido-líquido, cada DES foi adicionado à fase biodiesel (produzido a partir de óleo de palma) separadamente em diferentes razões molares (0,75:1, 1:1, 1,25:1, 1,5:1, 1,75:1, 2:1, 2,5:1 e 3:1) de DES:biodiesel e, em seguida, as amostras foram agitadas durante 1 hora à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) com velocidade de agitação de 200 rpm utilizando agitador orbital. Depois de 2 horas de decantação a camada superior das amostras foi separada e analisada quanto ao seu teor de glicerol livre e total (SHAHBAZ *et al.*, 2010).

A Figura 7 representa a capacidade dos DES's formados pelo cloreto de colina e 2,2,2-trifluoracetamida na remoção de glicerol total. A remoção máxima de glicerol foi encontrada no DES6 ocorrendo na razão molar 3:1.

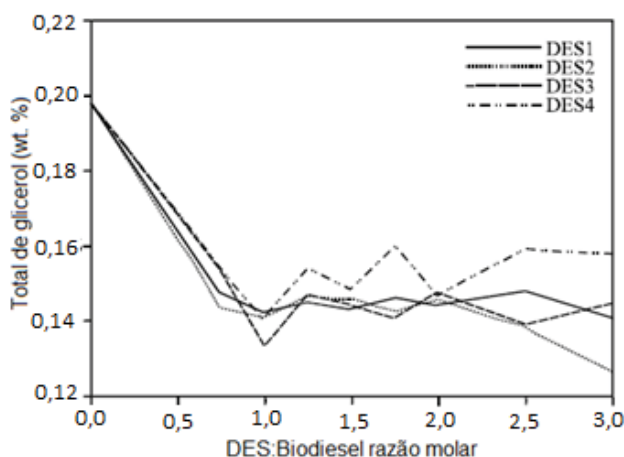


Figura 7 - Total de glicerol removido por ChCl : 2,2,2-trifluoracetamida DES.
Fonte: SHAHBAZ *et al.*, 2010.

A razão ótima DES:biodiesel para remoção de glicerol ocorreu em 1:1, bem como em 2,5:1 e 3:1 para os dois DES's testados. Porém, Shahbaz *et al.* (2010) observaram (Figura 7) que a eficiência de remoção do glicerol total possuiu pouca diferença entre as razões observadas. Assim, definiram como a razão ótima 1:1 DES:biodiesel.

Shahbaz *et al.* (2011a) realizaram outro estudo referente à purificação de biodiesel a partir do óleo de palma com DES. Em tal trabalho o objetivo foi a retirada do glicerol, bem como, dos monoglicerídeos (MGs) e diglicerídeos (DGs). Para tanto utilizou-se como HBD o etilenoglicol e novamente o trietilenoglicol e o glicerol. Já o sal utilizado, foi o brometo de metil trifenilfosfônio. Na Figura 8 representa-se os resultados da remoção do glicerol. Os DES2 e DES3 não satisfazem as especificações da ASTM D 6751 a respeito das especificações da presença de glicerol no biodiesel. Porém, o DES1 satisfaz esta especificação nas razões molares 2:1, 2,5:1 e 3:1 (DES1:biodiesel) com, respectivamente, as seguintes concentrações de glicerol: 0,0198, 0,0198 e 0,0197 %m (SHAHBAZ *et al.*, 2011).

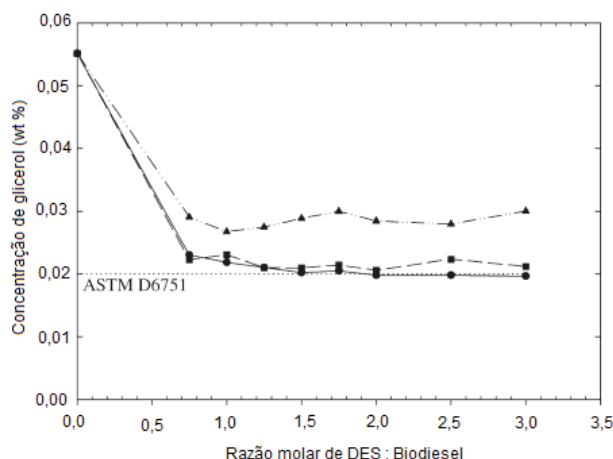


Figura 8 – Remoção do glicerol depois da extração com DES, sendo o HDB o glicerol; (●) DES1, (■) DES2 e (▲) DES3.
Fonte: SHAHBAZ *et al.*, 2011.

Na Figura 9 encontram-se os resultados para os DES's formados com etilenoglicol (DES4, DES5 e DES6) e trietilenoglicol (DES7, DES8 e DES9). Os DES2 e DES3 satisfazem as especificações da ASTM D 6751 a respeito das especificações da presença de glicerol no biodiesel, pois ocorreu a eliminação do glicerol presente, para todas as razões molares estudadas (SHAHBAZ *et al.*, 2011a).

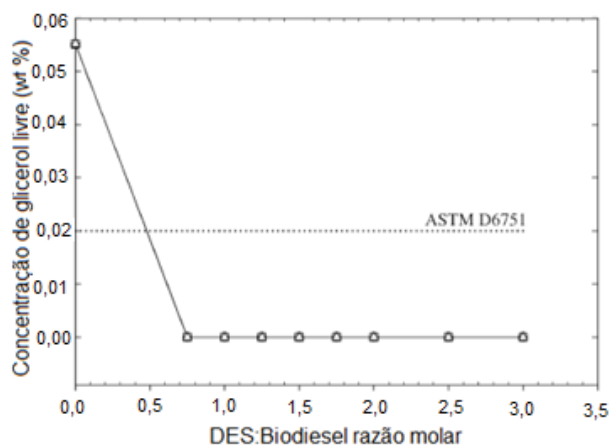


Figura 9 - Remoção do glicerol depois da extração com DES, sendo o HDB o etilenoglicol e trietilenoglicol; (●) DES4, (■) DES5, (▲) DES6, (○) DES7, (□) DES8 e (Δ) DES9.
Fonte: SHAHBAZ *et al.*, 2011.

Shahbaz *et al.* (2011b) desenvolveram um trabalho dando continuidade a seus estudos referentes à purificação do biodiesel (a partir do óleo de palma) por meio de DES. Nesse estudo foi utilizado o DES formado a partir do cloreto de colina (ChCl) e brometo de metil trifetilfosfônio (MTPB) com o objetivo de eliminar o catalisador KOH.

Para tanto, cada DES foi adicionado ao biodiesel individualmente em diferentes razões molares. Esta amostra (DES e biodiesel) foi agitada por 1 hora a 200 rpm utilizando agitador orbital e temperatura ambiente. Depois de 2 horas as camadas foram separadas e enviadas para analisar a porcentagem de KOH presente por espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP-OES) (SHAHBAZ *et al.*, 2011b).

As Figura 10 e Figura 11 representam os resultados do ICP para a quantia de KOH após a extração com ChCl:glicerol (DES1, DES2 e DES3) e ChCl:etilenoglicol (DES4, DES5 e DES6), respectivamente. Observando-se os resultados verificou-se que para as razões molares acima de 1:1 DES:biodiesel do DES2, todas as razões molares do DES3 e as razões molares a partir de 2:1 do DES5 e DES6 apresentam valores menores que o limite. Os demais DES's foram eficientes. Os resultados, ainda, indicaram que para algumas condições a remoção de KOH atingiu uma eficiência de 99,78 %.

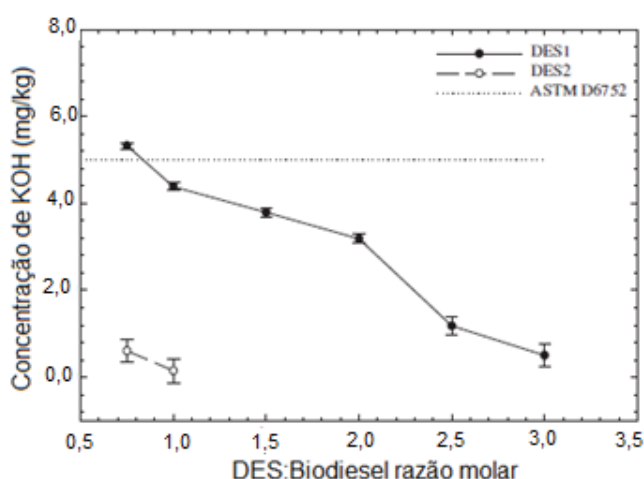


Figura 10 – Remoção de KOH após a extração com (ChCl:glicerol) em diferentes composições. Fonte: SHAHBAZ *et al.*, 2011b.

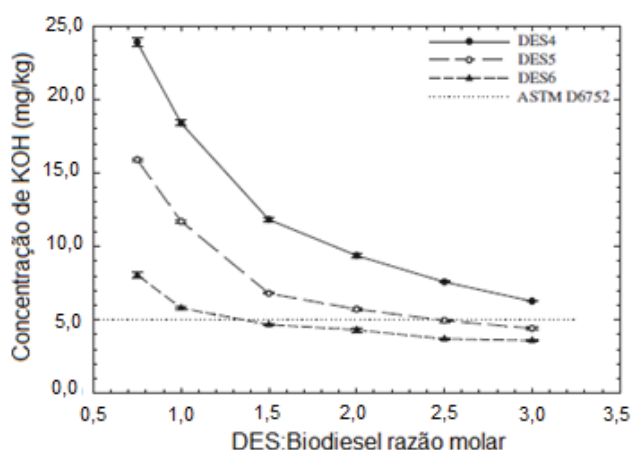


Figura 11 - Remoção de KOH após a extração com (ChCl:etilenoglicol) em diferentes composições.

Fonte: SHAHBAZ *et al.*, 2011b.

Os trabalhos com DES recentemente desenvolvidos iniciaram uma abordagem mais eficaz em termos de custo da produção do biodiesel. Porém, não há pesquisas suficientes para garantir um progresso no campo quanto aos pontos fortes e limitações dos DES's na síntese do biodiesel (ZHAO *et al.*, 2012).

Segundo Zhao *et al.* (2012) alguns aspectos devem ser levados em consideração para a aplicação de DES na produção de biodiesel, tais como:

- a) o sistema ideal deve alcançar um alto rendimento em condições suaves dentro de um tempo de reação relativamente curto;
- b) os componentes devem demonstrar baixa toxicidade e alta biodegradabilidade;
- c) a síntese do DES deve ter custo relativamente baixo.

Por fim, para Zhao *et al.* (2012), um melhor estudo sobre a recuperação dos DES's com gasto energético mínimo, de modo a buscar soluções tanto na produção do biodiesel quanto nas demais aplicações dos DES's são esperados.

A partir dos dados obtidos na literatura a respeito da purificação do biodiesel com DES se estabeleceu, na Tabela 8, a eficiência de cada remoção de glicerol ou impurezas do biodiesel.

Tabela 8 – Remoção de glicerol do biodiesel pelos DES's formado a partir do cloreto de colina variando o HBD.

HDB	Sal:HDB	DES: Biodiesel	Eficiência remoção	Referência
Glicerol	1:2	1:1	*	ABBOTT et al., 2007.
Glicerol	1:1	1:1	51,25%	HAYYAN et al., 2010.
	1:1,25	1:1	45,45%	
	1:1,5	1:1	45,89%	
	1:2	1:1	45,46%	
	1:3	1:1	46,85%	
Etilenoglicol	1:1,75	1:1	*	SHAHBAZ et al., 2010.
	1:2	1:1	*	
	1:2,25	1:1	*	
	1:2,5	2,5:1	30 wt%*	
2,2,2-trifluoracetamida	1:1,5	1:1	*	
	1:1,75	1:1	*	
	1:2	1:1	*	
	1:2,5	1:1	*	
Glicerol	1:1	1:1	94,48%	SHAHBAZ et al., 2011b.
	1:2	0,75:1	99,23%	
	1:3	0,75:1	>99,87%	
Etilenoglicol	1:1,75	-	*	
	1:2	2,5:1	93,76%	
	1:2,5	1,5:1	94,12%	
2,2,2 trifluoracetamida	1:1,75	1,5:1	94,12%	
			93,98%	
	1:2	2:1	*	
	1:2,5	-	*	SHAHBAZ et al., 2012.
Etilenoglicol	1,32:2,68	3:1	26,411%	
	1,24:2,76	2:2	25,504%	
	1,12:2,88	2,84:1,16	29,637%	
2,2,2 trifluoracetamida	1,6:2,4	3:1	29,133%	
	1,32:2,68	2:2	33,165%	
Glicerol	1,12:2,88	2:2	20,486%	
	2:2	2,2:1,8	16,740%	
	1,6:2,4	2,25:1,48	11,506%	
	1,32:2,68	1,72:2,28	6,351%	

* Não especificado pelos autores.

Fonte: A autora (2016).

2.2.2.2 DES à base de Cloreto de Colina utilizados em extrações líquido-líquido

Em 2015 Xu *et al.* desenvolveram um trabalho a respeito da extração de proteínas utilizando DES. Para a mesma realizou-se a produção dos DES's a partir do método de aquecimento. Os sistemas de DES's utilizados foram: cloreto de colina e glicerol, cloreto de colina e etilenoglicol, cloreto de colina e d-glucose, cloreto de colina e d-sorbitol. As proteínas utilizadas foram a BSA e a Try. A extração ocorreu com a mistura do DES com a proteína em solução aquosa. Esta mistura foi agitada durante 20 minutos a 3000 rpm a uma temperatura de 25 °C. Após a extração foi coletada a fase superior (rica em DES), e então diluída. A concentração de proteínas foi determinada pela medição da absorvância.

Xu *et al.* (2015) observaram, Figura 12, que a eficiência de extração aumentou rapidamente quando a quantidade de DES variou de 1,0 g para 1,3 g (Figura 12 (a)). O rendimento máximo de extração chegou a 95,67 %. Os autores perceberam, também, que o DES e a proteína podem formar agregados em fase de topo.

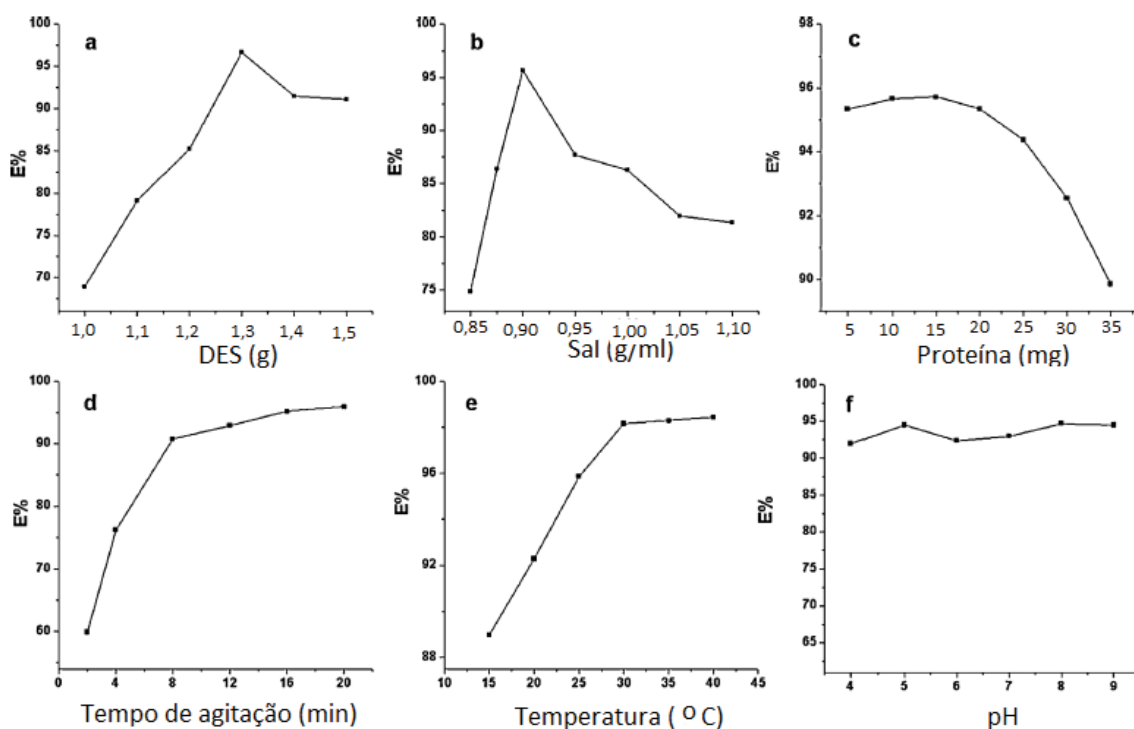


Figura 12 – Efeito do processo de extração da proteína: (a) amostra de DES, (b) concentração da solução de sal, (c) massa de proteína, (d) tempo de agitação, (e) temperatura e (f) valor do pH.

Fonte: Xu *et al.* (2015).

A não toxicidade e a biodegradabilidade do DES, combinadas com a alta eficiência de extração das proteínas BSA e TRy mostram que o método de extração de proteínas a partir do DES é eficiente para potenciais aplicações em biosseparação. Entretanto, o DES formado a partir de cloreto de colina e álcoois não possuem uma boa seletividade para este sistema (Xu *et al.*, 2015).

2.2.3 Equilíbrio Sólido-Líquido dos DES's

Normalmente os trabalhos não realizam um diagrama de fases, mas relacionam os valores da temperatura de fusão com a composição do DES's a partir da técnica de DSC. Assim, neste tópico foram descritos os equilíbrios de fases ou as curvas do DSC resultantes para os sistemas de DES abordados neste trabalho. O objetivo desta seção foi avaliar a presença de ponto eutético no DES e observar sua composição.

Morrison *et al.* (2009) estabeleceu um diagrama de fases para os DES's do sistema cloreto de colina e ureia (Figura 13). Os autores estabeleceram que o ponto eutético deste sistema se encontra em 17,0 °C com uma composição de 67,7 % (em mol) de ureia.

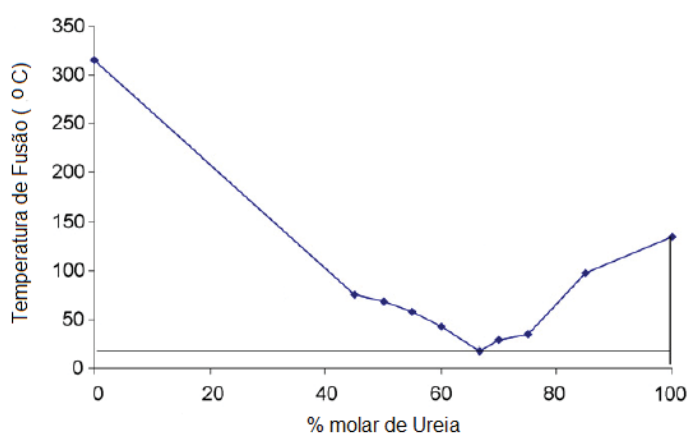


Figura 13 – Diagrama de fase do DES formado por cloreto de colina e ureia.
Fonte: Morrison *et al.*, 2009.

Naser *et al.* (2013) e Mijalli *et al.* (2014) apresentam os resultados obtidos a partir das análises de DSC, demonstrada nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16. Observa-se nas Figura 14 e Figura 15 a presença de transição vítrea para os DES's a base de carbonato de potássio e glicerol. Já para o sistema carbonato de potássio e etilenoglicol, Figura 16, observou-se ponto de fusão.

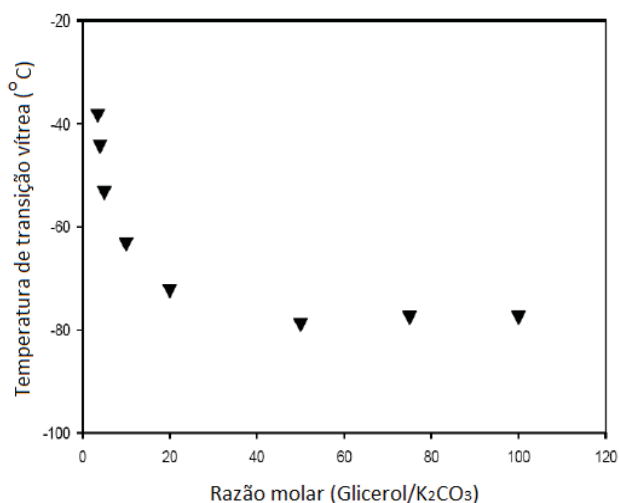


Figura 14 – Temperatura de transição vítrea em função da razão molar de glicerol. Fonte: Naser *et al.*, 2013.

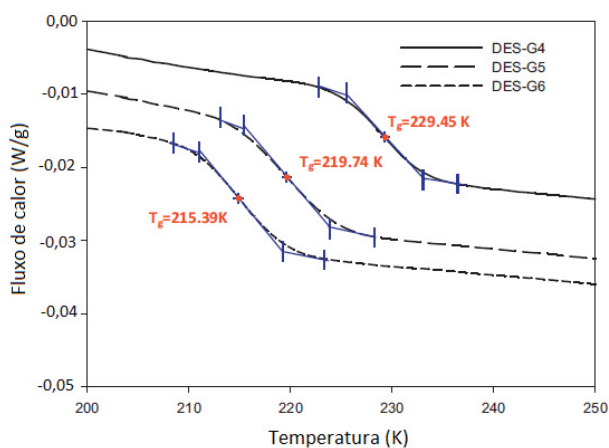


Figura 15 – Curva obtida no DSC para os DES-G4, DES-G5 e DES-G6. Fonte: Mijalli *et al.*, 2014.

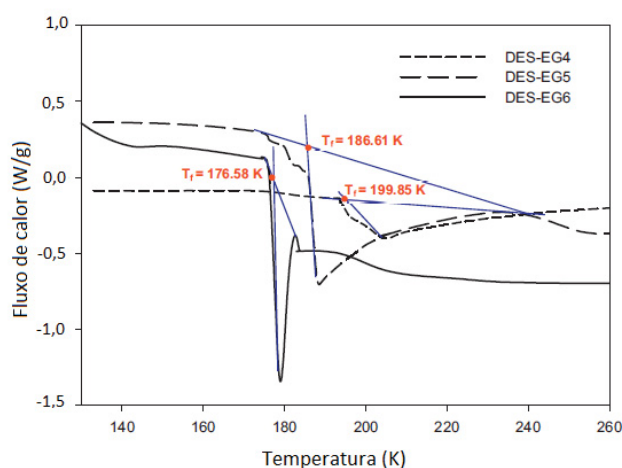


Figura 16 – Curva obtida no DSC para DES-EG4, DES-EG5 e DES-EG6.
Fonte: Mijalli *et al.*, 2014.

Por intermédio dos conhecimentos adquiridos e descritos nas seções anteriores, um estudo a respeito das curvas de DSC observando a formação de mistura eutética e seu comportamento foi desenvolvido nos próximos capítulos. Relaciona-se, também, os ensaios físico-químicos realizados, tais como: viscosidade, densidade e pH; além, do ensaio térmico no TGA.

A partir deste Estado da Arte verificou-se que para aplicação do DES na purificação do biodiesel a melhor razão observada é de 1:1 (DES:biodiesel). Porém, alguns obstáculos ainda são observados na aplicação do DES na purificação do biodiesel, tais como: falta de conhecimento das propriedades dos DES's, custo de produção e sistemas ideais de síntese dos DES's.

Portanto, o trabalho visa colocar em foco estas lacunas, destacando problemas e limitações existentes, com ênfase em pesquisas futuras necessárias para contornar os obstáculos de empregar DES na produção de biodiesel comercial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se o tratamento dos materiais empregados e a metodologia utilizada experimentalmente. Estes foram estabelecidos a partir de informações retiradas da literatura.

3.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Os equipamentos que foram empregados para o desenvolvimento deste trabalho estão relacionados na Tabela 9.

Tabela 9 – Relação de equipamentos utilizados.

Equipamento	Modelo	Laboratório
Balança analítica	AL 204 Mettler Toledo	LATOS
Banho-maria Dubnoff com agitação orbital	Ethik Technology	LATOS
Microbalança	AD6 Perkin Elmer	Central Analítica
Analizador Termogravimétrico (TGA)	4000 PerkinElmer	Central Analítica
Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC)	8500 PerkinElmer	Central Analítica
Densímetro	Anton Paar – DMA 35N	LACAUT
Viscosímetro	BrookField	EMULTEC
pHmetro	Oakton	LATOS

Fonte: A autora (2016).

Os reagentes empregados para a síntese dos DES's estão relacionados na Tabela 10. Nenhum tratamento de purificação adicional foi empregado nos reagentes.

Tabela 10 – Relação dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza (%)	Temperatura de fusão (°C)
Cloreto de colina	$C_5H_{14}ClNO$	Merck	99,00	139,62
Ureia cristal P.A.ACS	NH_2CONH_2	Panreac	99,00	133,00
Etilenoglicol P.A.	$C_2H_6O_2$	Biotec	99,50	-12,90
Glicerol P.A. ACS	$C_3H_8O_3$	Biotec	99,00	18,10
Carbonato de Potássio Anidro em Pó P.A.	K_2CO_3	Neon	99,00	891,00

Fonte: A autora (2016).

A Tabela 11 relaciona os HBD's utilizados com as razões molares que foram empregadas na síntese dos DES's, bem como as temperaturas de fusão destes HBD's.

Tabela 11 – HDB com suas referentes temperaturas de fusão e Razão molar para formação do DES.

HDB	Temperatura de Fusão (°C)	Razão molar (Sal+HDB)
Etilenoglicol	-12,9	1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 1:9; 1:10; 1:25; 1:50, 1:75 e 1:100
Glicerol	18,0	1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 1:9; 1:10; 1:25; 1:50, 1:75 e 1:100
Ureia	133,0	1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 1:9; 1:10; 1:25; 1:50, 1:75 e 1:100

Fonte: A autora (2016).

A escolha dos HBD e sais utilizados neste trabalho foram baseados na literatura. Escolheu-se os DES's mais abordados para sua caracterização e, também, DES's com sínteses economicamente viáveis.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE DES

Para a síntese dos DES's baseou-se no método de aquecimento descrito por Dai (2013). Algumas modificações foram utilizadas no preparo dos DES's. Assim, o procedimento experimental seguiu as seguintes etapas: secagem e mistura dos reagentes, agitação com aquecimento e armazenamento. Inicialmente o sal e os HBD's foram armazenados em dessecador, quando sólidos, para controlar a umidade.

Na mistura dos reagentes primeiramente pesou-se o sal e em seguida o HBD, segundo as razões molares previamente estabelecidas. Com o auxílio de um bastão de vidro fez-se uma homogeneização dos reagentes já pesados.

A mistura era então colocada em um banho-maria Dubnoff previamente estabilizado a 60 °C ou 80 °C dependendo do sal utilizado, cloreto de colina e carbonato de potássio respectivamente. A rotação do banho foi fixada em 220 rpm. As amostras foram mantidas no banho até que fosse observado a formação de um líquido transparente e homogêneo.

Por fim as amostras foram retiradas do banho e armazenadas em um dessecador, para serem armazenadas e resfriavam naturalmente.

3.3 AVALIAÇÃO DO PERFIL TÉRMICO DOS DES'S POR DSC E TGA

A técnica DSC foi utilizada para caracterização dos DES's, observando ponto eutético, ponto peritético, transição vítrea, transição sólido-sólido e fusão. Para tanto, a Tabela 12 relaciona as condições e especificações de operação.

Tabela 12 – Descrição das especificações e condições para avaliação do DES no DSC.

Descrição	Especificação e condição
Fluxo de nitrogênio alta pureza	20 ml/min
Panelinha	Alumínio de 50 mg
Referência	Panelinha vazia
Amostra	5 mg
Taxa de Aquecimento / Resfriamento	10 °C/min

Fonte: A autora (2016).

O nitrogênio foi escolhido como atmosfera inerte durante todo o processo de análise no DSC. O mesmo foi empregado para se evitar degradações, como oxidação das amostras.

Na técnica de DSC uma panelinha continha amostra a ser analisada e outra foi selada vazia, sendo utilizada como referência. As temperaturas de análise variaram de -110 a 100 °C. Estas temperaturas foram monitoradas, observando-se eventos térmicos que representavam fusão, transição vítrea e mudança de fase, cada evento ocorrendo simultaneamente ou não na mesma amostra.

Inicialmente a amostra foi resfriada de 20 °C a -110 °C numa taxa de resfriamento de 10 °C/min. Assim que a temperatura de -110 °C foi atingida realizou-se um aquecimento até 0 °C, com a mesma taxa de aquecimento. Nesta temperatura estabeleceu-se uma isoterma por 5 segundos. Então, aqueceu-se, novamente, até 50 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Resfriou-se, novamente, na taxa de 10 °C/min, até se atingir -110 °C. Por fim, se aqueceu novamente até 20 °C.

O aquecimento foi momentaneamente interrompido em 0 °C, isoterma de 5 segundos, para evitar um rompimento na panelinha do DSC, o que foi observado em ensaios preliminares.

A partir dos resultados obtidos nas análises preliminares verificou-se que a taxa de 10 °C/min obteve os melhores resultados em comparação com os dados da literatura.

A partir dos resultados obtidos no equipamento se determinou as curvas para cada DES, demonstrando a faixa de temperatura em que este evento ocorreu. Assim, por meio destes dados realizou-se um estudo das curvas de equilíbrio sólido-líquido dos DES's observando as temperaturas de fusão, transição vítrea, ponto eutético e peritético e transição sólido-sólido.

Esta metodologia foi baseada nos trabalhos de Mijalli *et al* (2014) e Dai (2013) com adaptações de acordo com os resultados preliminares obtidos. Os resultados foram obtidos em duplicatas.

As avaliações dos resultados obtidos pelo DSC são, normalmente, realizadas utilizando-se o *software Pyris*. Porém, os resultados estabelecidos pelo *software* em referência podem ser empregados, também, manualmente com auxílio de outros *softwares*. Sendo assim, verificou-se a necessidade de se estabelecer uma metodologia capaz de avaliar os dados obtidos por DSC.

O cálculo da transição vítrea (T_g) realizado pelo *software Pyris* consiste em selecionar o ponto de início da curva de aquecimento, traçando-se, então, uma tangente do ponto máximo até a linha de base (Figura 17). O intervalo dos valores máximos (T_{final}) e mínimos ($T_{inicial}$) desta tangente são considerados o intervalo da T_g e o valor médio deste intervalo o ponto T_g .

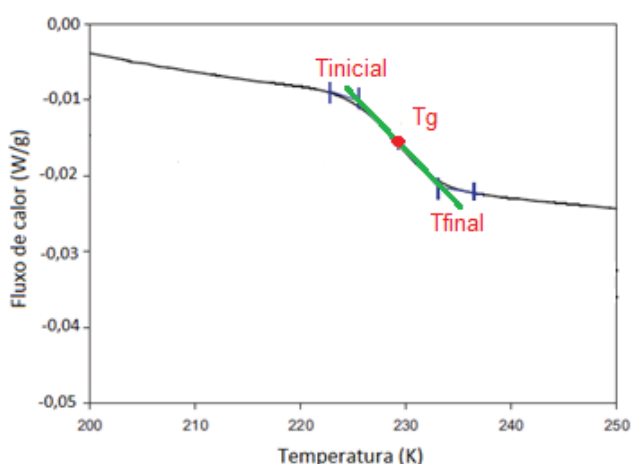


Figura 17 – Metodologia empregada para o cálculo da T_g por meio dos dados obtidos no DSC a partir do *software Pyris*; onde: $T_{inicial}$ é a temperatura onde se inicia o intervalo da T_g , T_g é o ponto médio considerado como temperatura de transição vítrea e T_{final} é a temperatura final do intervalo da T_g .

Fonte: Adaptado de Mijalli *et al* (2014).

A determinação do diagrama de fase foi realizada relacionando as temperaturas de transição sólido-líquido obtidas nas curvas do DSC para as amostras (DES) em diferentes frações molares. Assim tomou-se uma série de curvas, do mesmo sistema, ao longo de um intervalo de composições, determinando-se as temperaturas de cada transição. Este procedimento é ilustrado na Figura 18 para a mistura tricaprilina e ácido mirístico.

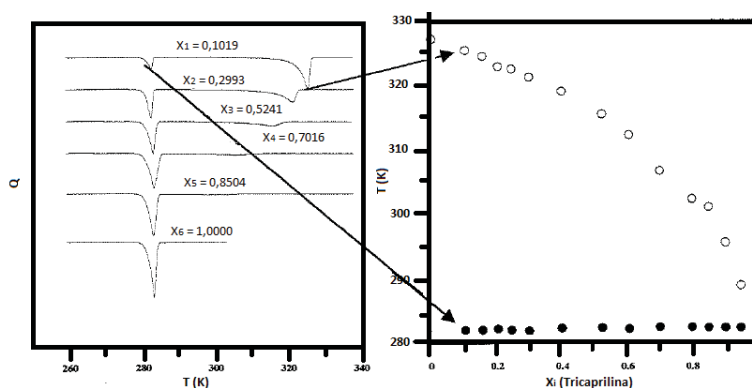


Figura 18 – Construção do diagrama de fases (direita) a partir de curvas térmicas diferenciais obtidas pelo DSC (esquerda). Onde \circ representa a temperatura eutética e \bullet a temperatura de fusão.

Fonte: Rolemberg, 2002.

Segundo Rolemberg (2002), o uso da técnica de DSC está na capacidade de determinar transições de fases sólido-sólido. Com o resfriamento da amostra a mesma cristaliza-se em uma forma menos estável α . Após esta cristalização a amostra é aquecida, então a forma α funde-se rapidamente e se recristaliza na forma mais estável β . A temperatura desta transição pode ser definida em uma curva de DSC (Figura 19).

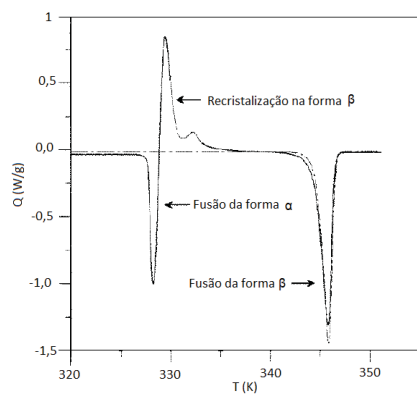


Figura 19 – Curva térmica diferencial de fusão obtida para a triestearina pura: sem tratamento térmico; recristalizando a amostra após a fusão da forma α .

Fonte: Rolemberg, 2002.

Para algumas das amostras de DES's desenvolvidas neste trabalho observou-se a transição de fase sólida.

A técnica TGA foi utilizada para caracterização dos DES's, com o objetivo de observar variações no perfil de degradação das amostras quando aquecidas e confirmar a composição. Para tanto, a Tabela 13 relaciona as condições e especificações de operação.

Tabela 13 – Descrições das especificações e condições do DES no TGA.

Descrição	Especificação e condição
Fluxo de nitrogênio alta pureza	50 ml/min
Panelinha	Alumínio
Amostra	5 mg
Aquecimento	10 °C/min

Fonte: A autora (2016).

Assim como na técnica DSC, o nitrogênio foi escolhido como atmosfera inerte durante todo o processo de análise no TGA.

As temperaturas de análise variam de 30 °C a 600 °C. Estas temperaturas foram monitoradas, observando-se os eventos de decomposição e porcentagem de água presente. A taxa utilizada foi de 10 °C/min. Este processo foi adaptado de Wang *et al.* (2015).

3.4 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DOS DES'S

A medida da viscosidade aparente dos DES's foi realizada num reômetro nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C. As especificações utilizadas para a análise experimental são citadas na Tabela 14 para as amostras que continham glicerol (DES-K₂CO₃(1)+glicerol(5) a DES-K₂CO₃(1)+glicrol(100) e DES-ChCl(1)+glicerol(2) à DES-ChCl(1)+glicerol(100)) e na Tabela 15 para as demais amostras. A diferença se dá no tipo de *spindle*, pois o mesmo varia com a viscosidade da amostra.

Tabela 14 – Especificações Reômetro para as amostras com glicerol.

Definição	Valor
Spindle	SC4-25
Velocidade	002 rpm
Número de pontos	10
Tempo	00:00:05
Velocidade regular	0010 rpm

Fonte: A autora (2016).

Tabela 15 – Especificações Reômetro para as amostras com HDB diferente de glicerol.

Definição	Valor
Spindle	SC4-18
Velocidade	02 rpm
Número de pontos	10
Tempo	00:00:05
Velocidade regular	10 rpm

Fonte: A autora (2016).

Para o procedimento experimental desta análise previamente se estabeleceu a temperatura do banho. A amostra foi colocada na câmara amostral (Figura 20-4) que foi adicionada a jaqueta d'água (Figura 20-1). Após a leitura a câmara amostral e o *spindle* eram lavados e secados para que as outras amostras fossem colocadas. Este procedimento foi desenvolvido em triplicata para cada amostra.



Figura 20 – Peças do reômetro Brookfield utilizadas para as análises de viscosidade; onde: 1 – jaqueta d'água, 2 – canal de localização, 3 – *spindle*, 4 – câmara amostral, 7 – Sonda de temperatura da câmara.

Fonte: BrookField.

A viscosidade dinâmica foi estabelecida a partir da equação de Arrhenius, $\mu = \mu_0 * \exp\left(\frac{-E_A}{T}\right)$, onde μ é a viscosidade, μ_0 a constante de Arrhenius, E_A a energia de ativação e T a temperatura.

A partir de relações matemáticas gerou-se a seguinte equação:

$$\ln(\mu) = -\frac{E_A}{R} * \frac{1}{T} + \ln(\mu_0) \quad \text{Equação 1}$$

Relacionando com uma equação linear de primeira ordem ($y=a*x+b$) estabeleceu-se as seguintes relações:

$$y = \ln(\mu) \quad \text{Equação 2}$$

$$a = -\frac{E_A}{R} \quad \text{Equação 3}$$

$$x = \frac{1}{T} \quad \text{Equação 4}$$

$$b = \ln(\mu_0) \quad \text{Equação 5}$$

A partir das equações geradas calculou-se as viscosidades dinâmicas para todos os sistemas estudados.

3.5 DETERMINAÇÃO DO PH DOS DES'S

O pH dos DES's foi avaliado em temperatura ambiente (± 25 °C). Inicialmente utilizou-se a metodologia de Daí (2013) que consiste em diluir em água deionizada os DES's e verificar seu pH com papel indicador. Sendo esta uma metodologia muito imprecisa buscou-se outras maneiras para a realização do mesmo. A metodologia de Mijalli *et al* (2014) utilizando-se do pHmetro *Oakton* foi então adaptada neste trabalho.

A metodologia adaptada para o pH dos DES's consiste da seguinte sequência: o vidro âmbar onde os DES's se encontravam foi colocado no banho-maria com temperatura controlada em 25 °C. Com o auxílio de um termômetro de precisão verificou-se a temperatura da amostra e então colocou-se o eletrodo na amostra. O eletrodo utilizado foi do tipo aquoso.

A partir destes dados obtidos no pHmetro plotou-se um gráfico para se observar o perfil do pH em função do acréscimo de HBD's nos DES's.

3.6 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS DES'S

A partir da literatura, optou-se por utilizar a metodologia de Leron e Li (2012) com algumas modificações para a determinação da densidade dos DES's. Foi utilizado, então, um densímetro portátil no qual a densidade foi medida nas temperaturas 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C. Para cada DES realizou-se os ensaios de densidade em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a caracterização (viscosidade, densidade e pH) dos DES's, perfil térmico (DSC e TGA) dos DES's, bem como as curvas de diagrama de equilíbrio sólido-líquido dos DES's.

4.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESE DOS DES'S

Para a validação da metodologia experimental de síntese dos DES's utilizou-se os DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol} comparando os resultados com os trabalhos de Naser *et al.* (2013) e Mijalli *et al.* (2014). Assim, utilizou-se do Desvio Médio Absoluto como base de cálculo para esta comparação.

$$DMA(\%) = \left| \frac{T_{gliteratura} - T_{gexperimental}}{T_{gexperimental}} \right| * 100 \quad \text{Equação 6}$$

Na Figura 21 é ilustrada a comparação dos resultados de Tg obtidos neste trabalho com os dados de Naser *et al.* (2013).

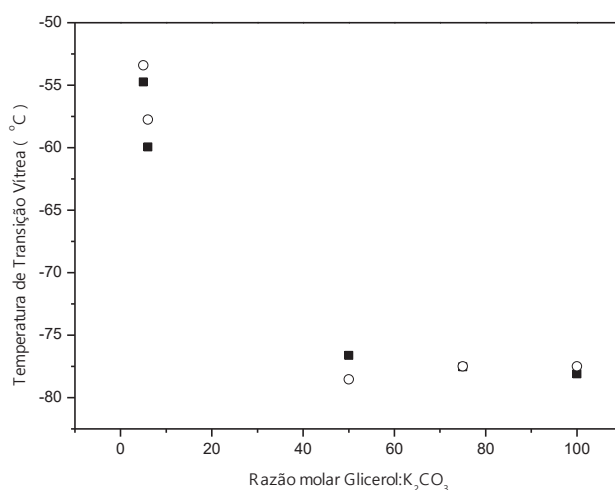


Figura 21 – Comparação das Tg's experimental (■) com Tg's da literatura (○).
Fonte: Naser *et al.* (2013); Mijalli *et al.* (2014); A autora (2016).

A Tabela 16 relaciona os dados experimentais do sistema {carbonato de potássio + glicerol} com os dados da literatura e o DMA calculado.

Tabela 16 – Comparação entre os dados experimentais e os dados da literatura para o sistema carbonato de potássio e glicerol.

DES	T _g _{experimental} (°C)	T _g _{literatura} (°C)	DMA (%)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5)	-54,75	-53,41	2,5
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(6)	-59,95	-57,76	3,7
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(50)	-76,62	-78,54	2,5
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(75)	-77,54	-77,5	0,1
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(100)	-78,11	-77,5	0,8

Fonte: Naser *et al.* (2013); Mijalli *et al.* (2014); A autora (2016).

É possível observar na Tabela 16 que os dados experimentais para a temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos neste trabalho apresentam boa concordância com os trabalhos de Naser *et al.* (2013) e Mijalli *et al.* (2014); mesmo obtendo algumas variações significativas como 2,5 % e 3,5 % a metodologia empregada neste trabalho foi válida. Esta variação não é considerada alta, pois se trata de transição vítrea (T_g) que é considerada uma faixa de temperatura, não sendo fácil sua observação.

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

A Tabela 17 relaciona todos os DES's produzidos neste trabalho com seu sistema e siglas definidas, as razões molares utilizadas para todos os DES's foram: 1:1; 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 1:25, 1:50, 1:75 e 1:100.

Tabela 17 – Sal e HDB utilizados para formação dos DES's com suas respectivas razões molares entre parênteses.

Composi- ção	Nome do DES
Carbonato de potássio + glicerol	DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(1), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(2), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(3), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(4), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(6), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(7), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(8), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(9), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(10), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(25), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(50), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(75), DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(100)
Carbonato de potássio + etilenoglicol	DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(1) ...*
Cloreto de colina + glicerol	DES-ChCl(1)+glicerol(1) ...*
Cloreto de colina + etilenoglicol	DES-ChCl(1)+etilenoglicol(1) ...*
Cloreto de colina + ureia + água	DES-ChCl(1)+ureia(1)+água(10) ...*
Cloreto de colina + ureia	DES-ChCl(1)+ureia(1) ... *

* Os demais nomes dos DES's seguem a sequência estabelecida para o sistema {carbonato de potássio + glicerol}.

Fonte: A autora (2016).

As amostras DES-K₂CO₃(1)+glicerol(1), DES-K₂CO₃(1)+glicerol(2), DES-K₂CO₃(1)+glicerol(3), DES-K₂CO₃(1)+glicerol(4), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(1), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(2) e DES-K₂CO₃(1)+etileno glicol(3) não formaram um DES. Já as amostras DES-ChCl(1)+glicrol(1) e DES-ChCl(1)+etilenoglicol(1) formaram cristais alguns dias a pós a sintetização, sendo descartados ensaios nestas amostras. As amostras DES-ChCl(1)+ureia(3) a DES-ChCl(1)+ureia(100) precipitaram alguns dias após o preparo, sendo também descartadas.

Para as amostras que continham água em sua composição utilizou-se a seguinte relação: a razão molar de água foi 3 vezes o valor da razão molar do HBD. Porém, para alguns DES's esta metodologia não foi utilizada. Os DES's com razão molar 1:1, 1:2 e 1:3 utilizaram a razão molar de água 10, ou seja, 1:1:10, 1:2:10 e 1:3:10.

A Tabela 18 detalha as características físicas dos DES's produzidos e o tempo de preparo de cada sistema.

Tabela 18 – Sistemas de DES estudados com suas características físicas e tempo de preparo.

Sistema DES	Característica física	Tempo de preparo
K ₂ CO ₃ + glicerol	Líquido muito viscoso e transparente	120 minutos
K ₂ CO ₃ + etilenoglicol	Líquido transparente* ou amarelado**	45 minutos
ChCl + glicerol	Líquido viscoso e transparente	60 minutos
ChCl + etilenoglicol	Líquido transparente	60 minutos
ChCl + ureia	Líquido transparente	24 horas
ChCl + ureia + água	Líquido transparente	30 minutos

* Para os DES's com as seguintes razões molares: 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 1:25, 1:50, 1:75 e 1:100.

** Para os DES's com as seguintes razões molares: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5, 1:6.

Fonte: A autora (2016).

A Figura 22 demonstra o procedimento de preparo utilizado nas amostras na etapa do banho.



Figura 22 – DES em preparo no banho.

Fonte: A autora (2016).

Na Figura 23 é ilustrada a preparação dos DES's formados a partir de carbonato de potássio e glicerol. A Figura 23 (A) representa o DES após 30 minutos de preparo, onde observava-se um gel viscoso branco. A Figura 23 (B) ilustra os DES's após 60 °C no banho, obtendo um líquido transparente viscoso com alguns precipitados brancos. Por fim, na Figura 23 (C) observa-se a formação do DES após 120 minutos, apresentando-se como um líquido transparente, homogêneo e viscoso.

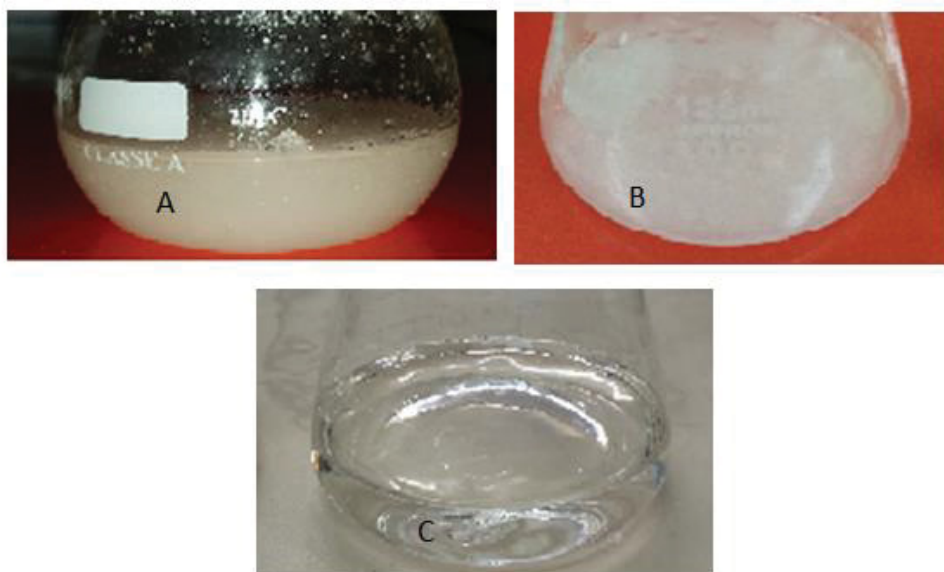


Figura 23 – Preparação do DES (carbonato de potássio + glicerol). A – 30 minutos. B – 60 minutos. C – 120 minutos.
Fonte: A autora (2016).

A Figura 24 representa o DES formado a partir de carbonato de potássio e etilenoglicol, representando os DES's: DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(1), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(2), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(3), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(4), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(5), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(6) que se apresentaram de forma líquida homogênea e amarelada. Para os demais DES's deste sistema se observou um líquido transparente.



Figura 24 – DES à base de carbonato de potássio e etilenoglicol, nas razões molar 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6 (sal:HBD).
Fonte: A autora (2016).

Na Figura 25 são representadas as amostras DES-ChCl(1)+glicerol(1) (Figura 25 (A)) e DES-ChCl(1)+etilenoglicol(1) (Figura 25 (B)), respectivamente, percebe-se a presença de cristais após o resfriamento e armazenamento destas amostras.

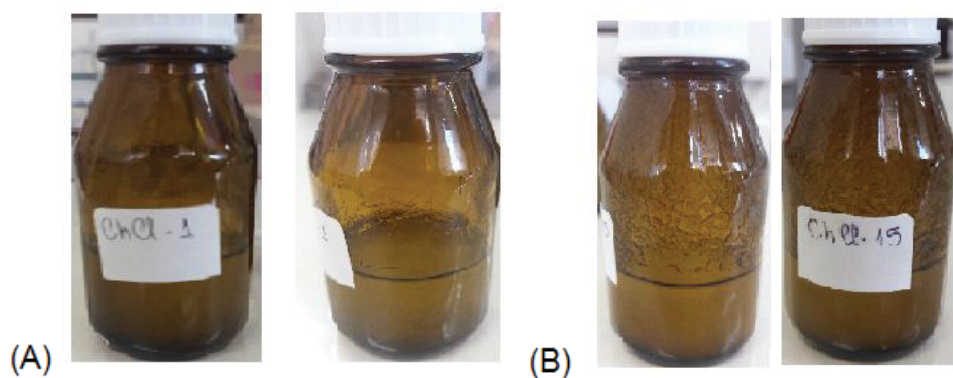


Figura 25 – (A) DES-ChCl(1)+glicerol(1) após resfriamento e (B) DES-ChCl(1)+etilenoglicol(1) após resfriamento.
Fonte: A autora (2016).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DES'S: DENSIDADE, PH E VISCOSIDADE

4.3.1 Determinação da Densidade dos DES's

Nas Figura 26, 27 e 28 foram representados os valores medidos para a densidade de cada DES de acordo com sua razão molar, bem como seu comportamento de acordo com o aumento da temperatura.

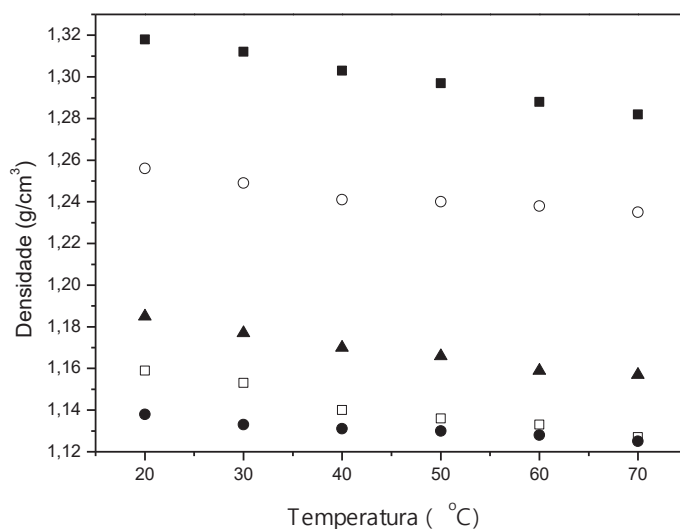


Figura 26 – Densidade dos DES's a base de carbonato de potássio e etilenoglicol: ■ DES-K₂CO₃(1)+etilenglicol(5), ○ DES-K₂CO₃(1)+etilenglicol(10), ▲ DES-K₂CO₃(1)+etilenglicol(25), □ DES-K₂CO₃(1)+etilenglicol(50), ● DES-K₂CO₃(1)+etilenglicol(75).
Fonte: A autora (2016).

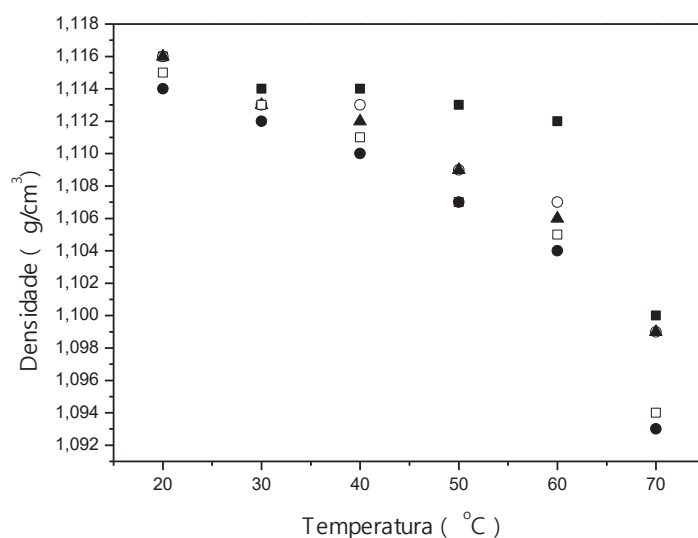


Figura 27 – Densidade dos DES's a base de cloreto de colina e etilenoglicol: ■ DES-ChCl(1)+etilenglicol(5), ○ DES-ChCl(1)+etilenglicol(10), ▲ DES-ChCl(1)+etilenglicol(25), □ DES-ChCl(1)+etilenglicol(50), ● DES-ChCl(1)+etilenglicol(75).
Fonte: A autora (2016).

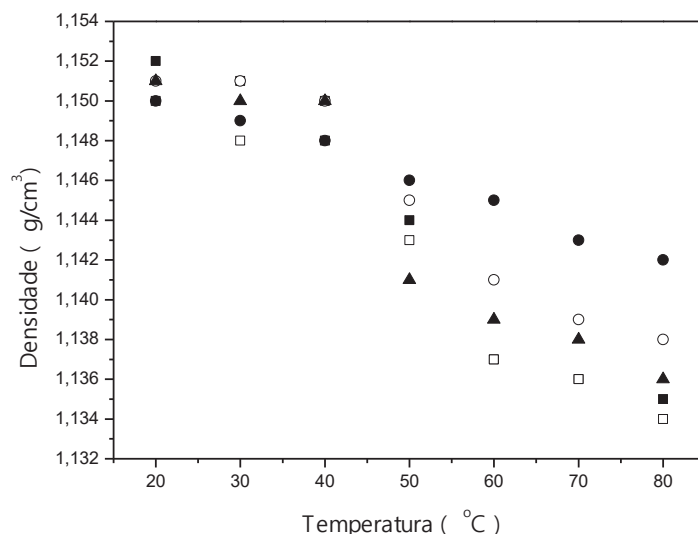


Figura 28 – Densidade dos DES a base de cloreto de colina e ureia e água: ■ DES-ChCl(1)+ureia(5)+água(15), ○ DES-ChCl(1)+ureia(10)+água(30), ▲ DES-ChCl(1)+ureia(25)+água(75), □ DES-ChCl(1)+ureia(50)+água(150), ● DES-ChCl(1)+ureia(75)+água(225).
Fonte: A autora (2016).

A partir dos dados observou-se que para os DES's dos sistemas {carbonato de potássio + etilenoglicol} (Figura 26) e {cloreto de colina + etilenoglicol} (Figura 27) a densidade diminui, chegando cada vez mais próximo à densidade do etilenoglicol ($1,113 \text{ g/cm}^3$), como apresentado em Dai (2013). Esta diminuição da densidade dos DES's com o aumento da temperatura é explicada pelo aumento da mobilidade das moléculas do DES e a expansão térmica do volume do DES, como resultado do aumento de temperatura (Naser *et al.*, 2013).

Já para os DES's do sistema {cloreto de colina + ureia + água} observou-se um aumento na densidade em relação ao acréscimo de ureia (Figura 28), pois a densidade da ureia é $1,32 \text{ g/cm}^3$. Porém, com o aumento de temperatura a densidade destes DES's tende a diminuir.

Para os DES's que possuem glicerol como HBD não foi possível realizar este processo nas temperaturas estabelecidas, pois a viscosidade do mesmo é superior à viscosidade máxima que o equipamento utilizado consegue trabalhar nas condições estabelecidas.

4.3.2 Determinação do pH dos DES's

O valor do pH dos DES's foi avaliado em temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, e observou-se para todos os sistemas que com o acréscimo de HBD o pH diminui.

A Figura 29 representa todos os DES's abordados neste trabalho. Verificando-se um decaimento contínuo com o acréscimo do HBD para todos os sistemas.

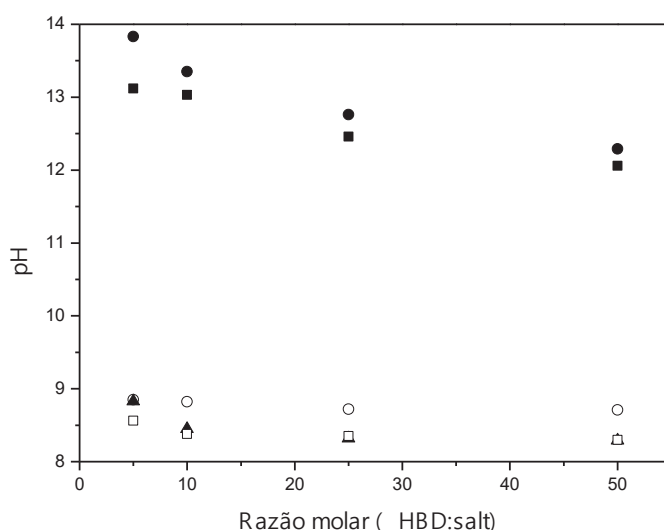


Figura 29 – Comportamento do pH em 25 °C para todos os sistemas de DES estudados, onde: ● sistema {carbonato de potássio + glicerol}, ■ sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}, ○ sistema {cloreto de colina + glicerol}, ▲ sistema {cloreto de colina + etilenoglicol} e □ sistema {cloreto de colina + ureia + água}.

Todos os DES's trabalhados apresentaram pH básico na temperatura ambiente (25,0 °C), variando os valores no intervalo de 8,2 a 13,1.

4.3.3 Determinação da Viscosidade dos DES's

Assim como o pH, a viscosidade é uma importante propriedade físico-química dos DES's. Estas duas propriedades dos DES's têm grande influência em suas aplicações. Nesta seção tratou-se dos resultados da viscosidade; primeiramente as viscosidades aparentes seguida das viscosidades dinâmicas.

Na Figura 30 e 31 relaciona-se a viscosidade com a temperatura para os DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol} e {carbonato de potássio + etilenoglicol}, respectivamente. Percebeu-se, na Figura 30 e 31, que para ambos os sistemas do DES's a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e com o acréscimo de HBD no DES. Observou-se, também, que na Figura 30 e 31 a partir da razão molar de 1:25 (Sal:HBD) as viscosidades tendem a permanecer estáveis.

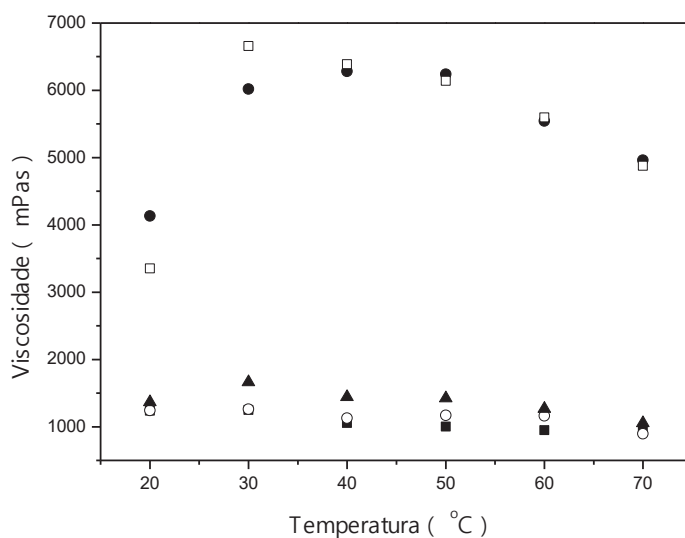


Figura 30 – Viscosidade em função da temperatura para os DES's: (□) DES-K₂CO₃(1)+glicerol(5), (●) DES-K₂CO₃(1)+glicerol(10), (▲) DES-K₂CO₃(1)+glicerol(25), (◻) DES-K₂CO₃(1)+glicerol(50), (◐) DES-K₂CO₃(1)+glicerol(75).

Fonte: A autora (2016).

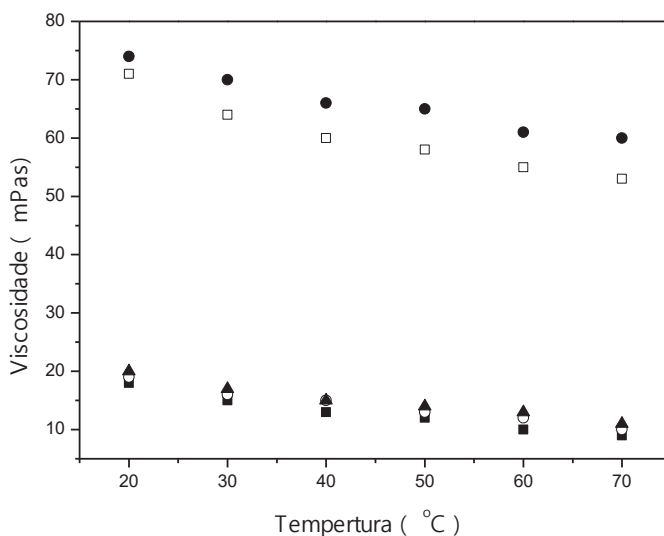


Figura 31 - Viscosidade em função da temperatura para os DES's: (●) DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(5), (□) DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(10), (▲) DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(25), (○) DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(50), (■) DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(75).
Fonte: A autora (2016).

A Figura 32 e 33 representam as viscosidades dos DES's do sistema {cloreto de colina + glicerol} e {cloreto de colina + etilenoglicol}. Diferentemente dos outros dois sistemas já mencionados a Figura 32 demonstra que para estes DES's com o acréscimo do HBD (glicerol) a viscosidade aumenta. Já os DES's representados na Figura 33 apresentam o mesmo comportamento dos demais sistemas.

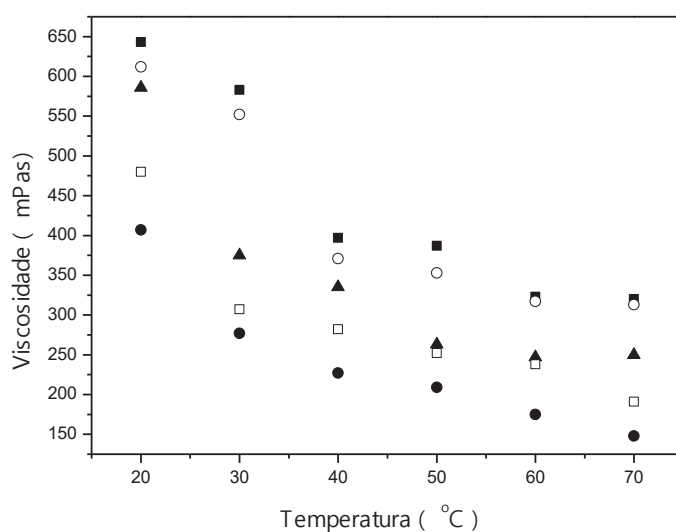


Figura 32 - Viscosidade em função da temperatura para os DES's: (■) DES-ChCl(1)+glicerol(5), (○) DES-ChCl(1)+glicerol(10), (▲) DES-ChCl(1)+glicerol(25), (□) DES-ChCl(1)+glicerol(50), (●) DES-ChCl(1)+glicerol(75).
Fonte: A autora (2016).

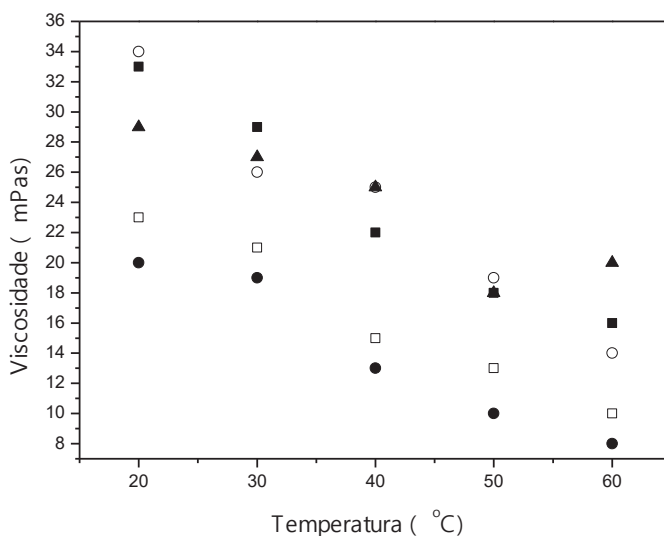


Figura 33 - Viscosidade em função da temperatura para os DES's: (■) DES-ChCl-(1)+etileno-glicol(5), (○) DES-ChCl-(1)+etileno-glicol(10), (▲) DES-ChCl-(1)+etileno-glicol(25), (□) DES-ChCl-(1)+etileno-glicol(50), (●) DES-ChCl(1)+etileno-glicol(75).
Fonte: A autora (2016).

A Figura 34 representa a comparação entre a viscosidade do sistema {cloreto de colina + ureia + água} com o sistema {cloreto de colina + ureia}. Verificou-se uma grande queda na viscosidade dos DES's que apresentam água em sua composição, demonstrando que a água tem grande impacto sobre as propriedades dos DES's.

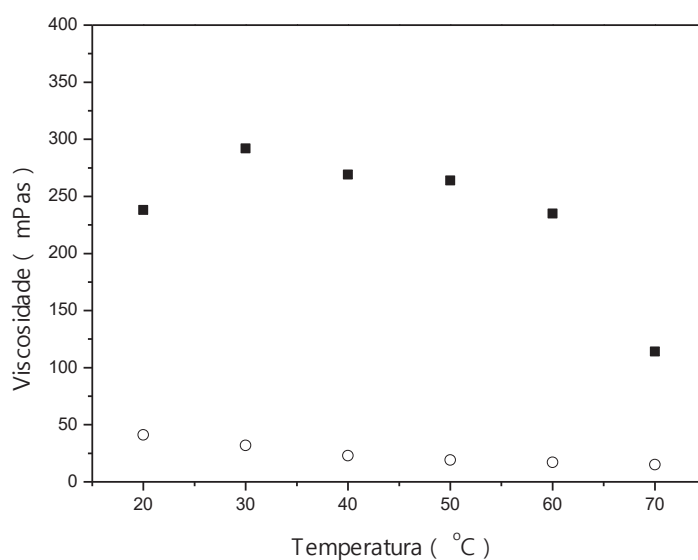


Figura 34 - Viscosidade em função da temperatura para os DES's: (■) DES-ChCl(1)+ureia(2), (○) DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10).
Fonte: A autora (2016).

As tabelas a seguir (Tabela 19, 20, 21, 22 e 23) apresentam os valores das constantes de Arrhenius, energia de ativação (E_A) e os R^2 estabelecidos para cada DES.

Tabela 19 – Parâmetros do modelo de viscosidade dinâmica a partir da equação de Arrhenius.

DES	μ_0	$-E_A$	R^2
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5)	5410,517	43,296	0,994
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(10)	5379,765	43,339	0,993
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(25)	943,598	127,412	0,986
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(50)	963,430	100,367	0,993
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(75)	881,390	57,870	0,990

Fonte: A autora, 2016.

Tabela 20 - Parâmetros do modelo de viscosidade dinâmica a partir da equação de Arrhenius.

DES	μ_0	$-E_A$	R^2
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(5)	16,718	3609,523	0,992
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(10)	9,626	4832,513	0,991
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(25)	0,444	9234,36	0,981
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(50)	0,307	10044,14	0,981
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(75)	0,166	11381,87	0,993

Fonte: A autora, 2016.

Tabela 21 – Parâmetros do modelo de viscosidade dinâmica a partir da equação de Arrhenius.

DES	μ_0	$-E_A$	R^2
DES-ChCl(1)+glicerol(5)	0,477	16325,370	0,992
DES-ChCl(1)+glicerol(10)	1,054	14754,02	0,992
DES-ChCl(1)+glicerol(25)	1,040	15761,680	0,992
DES-ChCl(1)+glicerol(50)	0,983	15568,800	0,980
DES-ChCl(1)+glicerol(75)	1,318	14963,540	0,985

Fonte: A autora, 2016.

Tabela 22 – Parâmetros do modelo de viscosidade dinâmica a partir da equação de Arrhenius.

DES	μ_0	$-E_A$	R^2
DES-ChCl+etilenoglicol(5)	0,053	16958,900	0,987
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10)	0,050	16953,080	0,992
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(25)	0,020	18307,430	0,994
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50)	0,009	20189,72	0,990
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(75)	0,005	21178,25	0,995

Fonte: A autora, 2016.

Tabela 23 – Parâmetros do modelo de viscosidade dinâmica a partir da equação de Arrhenius.

DES	μ_0	$-E_A$	R^2
DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10)	0,036	17062,820	0,990
DES-ChCl(1)+ureia(2)	14,019	7718,468	0,980

Fonte: A autora, 2016.

As figuras a seguir (Figura 35, 36, 37, 38 e 39) representam as viscosidades dinâmicas calculadas a partir da equação de Arrhenius, com os parâmetros apresentados nas Tabelas 19, 20, 21, 22 e 23.

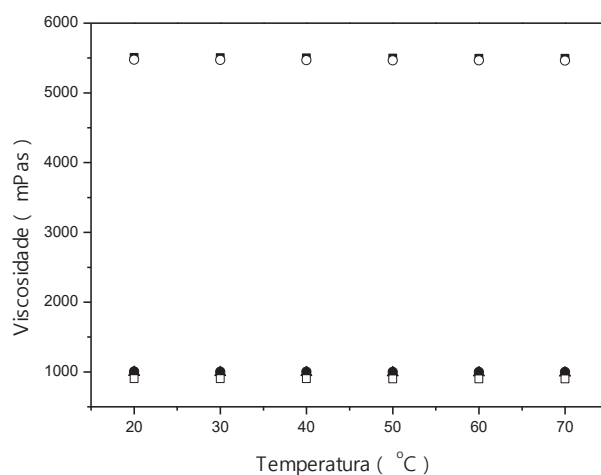


Figura 35 – Viscosidade dinâmica dos DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol}, onde: ■ DES-K₂CO₃(1)+glicerol(5), ○ DES-K₂CO₃(1)+glicerol(10), ▲ DES-K₂CO₃(1)+glicerol(25), □ DES-K₂CO₃(1)+glicerol(50) e ● DES-K₂CO₃(1)+glicerol(5).
Fonte: A autora, 2016.

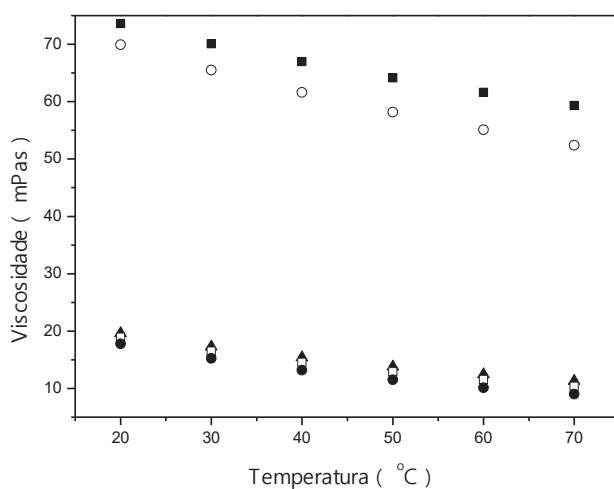


Figura 36 – Viscosidade dinâmica dos DES's do sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}, onde: ■ DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(5), ○ DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(10), ▲ DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(25), □ DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(50) e ● DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(5).

Fonte: A autora, 2016.

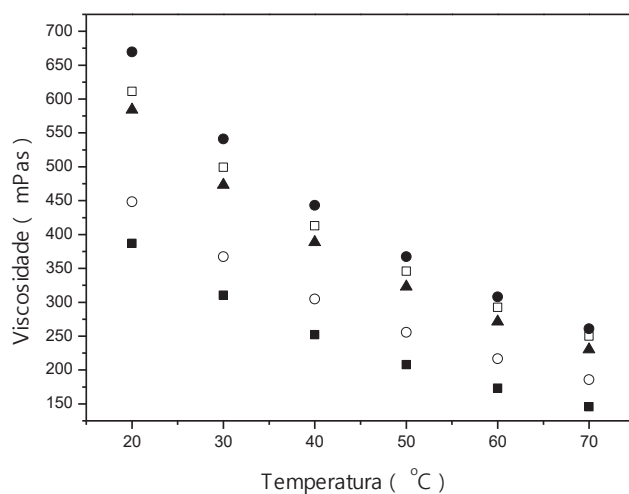


Figura 37 – Viscosidade dinâmica dos DES's do sistema {cloreto de colina + glicerol}, onde: ■ DES-ChCl(1)+glicerol(5), ○ DES-ChCl(1)+glicerol(10), ▲ DES-ChCl(1)+glicerol(25), □ DES-ChCl(1)+glicerol(50) e ● DES-ChCl(1)+glicerol(5).

Fonte: A autora, 2016.

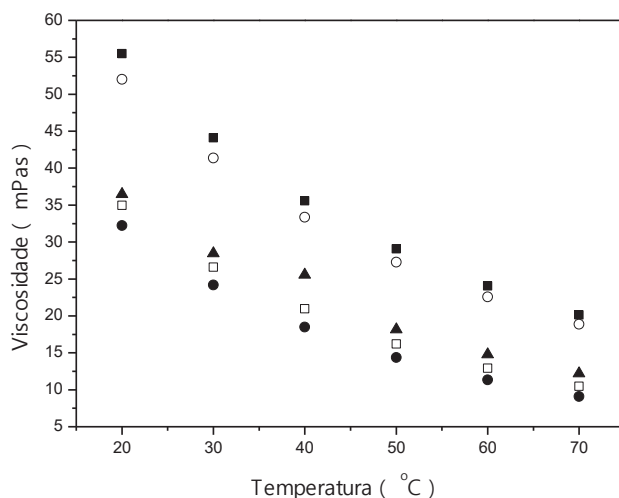


Figura 38 – Viscosidade dinâmica dos DES's do sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}, onde: ■ DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5), ○ DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10), ▲ DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10), □ DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50) e ● DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5).
Fonte: A autora, 2016.

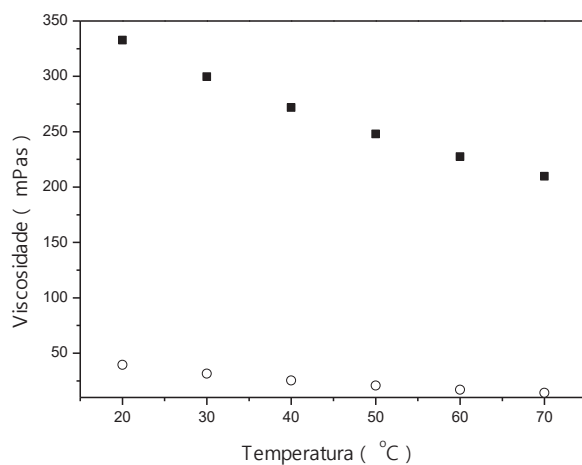


Figura 39 – Comparação da viscosidade dinâmica dos DES's ■ DES-ChCl(1)+ureia(2) e ○ DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10).
Fonte: A autora, 2016.

Assim como para a viscosidade aparente dos DES's estudados, espera-se que a viscosidade dinâmica apresente o mesmo comportamento, o que foi verificado para todos os sistemas. Na Figura 35 e 36 percebeu-se que para ambos os sistemas (sistema {carbonato de potássio + glicerol} e {carbonato de potássio + etilenoglicol}, respectivamente) a viscosidade dos DES's diminui com o aumento da temperatura e com o acréscimo de HBD no DES. Já na Figura 37, sistema {cloreto de colina + glicerol}, a

viscosidade dos DES's aumenta com o acréscimo do HBD (glicerol). Os DES's representados na Figura 38 apresentam o mesmo comportamento dos demais sistemas, a viscosidade diminui com o acréscimo do HBD e da temperatura.

A Figura 39 representa a comparação entre a viscosidade do sistema {cloreto de colina + ureia + água} com o sistema {cloreto de colina + ureia}, assim como para a viscosidade aparente verificou-se a influência da água sobre a viscosidade dinâmica.

4.4 PERFIL TÉRMICO DOS DES: TGA E DSC

4.4.1 Perfil Térmico TGA

O comportamento térmico dos DES's também foi analisado por TGA. Verificou-se que as temperaturas de decomposição dos DES's estudados variaram de 96,55 a 233,39 °C.

As próximas figuras (Figura 40) representam, como exemplo, as curvas de TGA obtidas para os DES estudados.

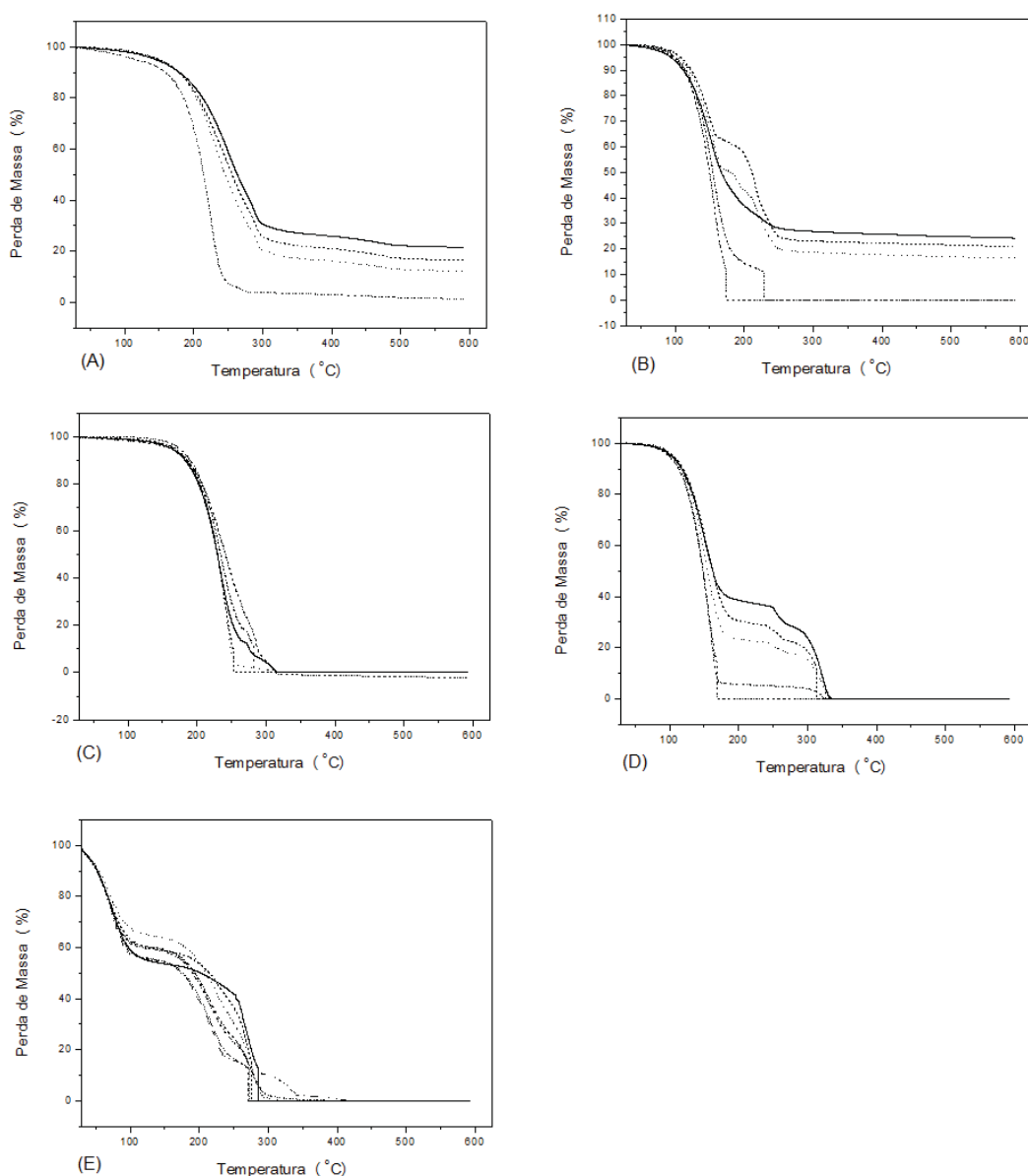


Figura 40 – Curvas do TGA para os DES estudados, onde: (A) sistema {carbonato de potássio + glicerol}, — DES- $K_2CO_3(1)$ +glicerol(5), DES- $K_2CO_3(1)$ +glicerol(7), DES- $K_2CO_3(1)$ +glicerol(10), DES- $K_2CO_3(1)$ +glicerol(25); (B) sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}, — DES- $K_2CO_3(1)$ +etilenoglicol(5), DES- $K_2CO_3(1)$ +etilenoglicol(7), DES- $K_2CO_3(1)$ +etilenoglicol(10), DES- $K_2CO_3(1)$ +etilenoglicol(25), DES- $K_2CO_3(1)$ +etilenoglicol(50); (C) sistema {cloreto de colina + glicerol}, DES- $ChCl(1)$ +glicerol(5), DES- $ChCl(1)$ +glicerol(7), DES- $ChCl(1)$ +glicerol(10), DES- $ChCl(1)$ +glicerol(25), DES- $ChCl(1)$ +glicerol(50); (D) sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}, — DES- $ChCl(1)$ +etilenoglicol(5), DES- $ChCl(1)$ +etilenoglicol(7), DES- $ChCl(1)$ +etilenoglicol(10), DES- $ChCl(1)$ +etilenoglicol(25), DES- $ChCl(1)$ +etilenoglicol(50); (E) sistema {cloreto de colina + ureia + água}, — DES- $ChCl(1)$ +ureia(1)+água(10), DES- $ChCl(1)$ +ureia(2)+água(10), DES- $ChCl(1)$ +ureia(5)+água(15), DES- $ChCl(1)$ +ureia(7)+água(21), DES- $ChCl(1)$ +ureia(10)+água(30), DES- $ChCl(1)$ +ureia(25)+água(75), DES- $ChCl(1)$ +ureia(50)+água(150).

Fonte: A autora (2016).

Os sistemas que utilizaram como HBD o glicerol, {carbonato de potássio + glicerol} e {cloreto de colina + glicerol} (Figura 40 (A) e (C), respectivamente), apresentaram apenas uma decomposição a qual foi relacionada com o glicerol.

Na Figura 40 (B) e (D), representa os sistemas {carbonato de potássio + etilenoglicol} e {cloreto de colina + etilenoglicol}, observou-se duas decomposições. A primeira decomposição se referiu ao HBD (etilenoglicol), que possui temperatura de decomposição de 165 °C. A segunda decomposição foi relacionada a degradação do sal.

Diferentemente dos demais sistemas, os DES's do sistema {cloreto de colina + ureia + água} (Figura 40 (E)) apresentaram água em sua composição, o que já se esperava, pois nenhum tratamento específico foi realizado para retirada da mesma. Assim a primeira decomposição observada foi relacionada à água e a segunda referiu-se ao HBD ($T_{d_{ureia}} = 142$ °C).

As tabelas a seguir (Tabela 24, 25, 26, 27 e 28) relacionam os DES com sua T_d , T_{fd} e m_{final} ; onde: T_d representa a temperatura de decomposição, T_{fd} a temperatura onde a decomposição se encerra e m_{final} a porcentagem de amostra restante em 600 °C.

Tabela 24 – Resultados da análise TGA para as amostras de DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol}

DES	T_d (°C)	T_{fd} (°C)	m_{final} (%)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5)	177,24	296,45	21,39
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(7)	168,12	299,35	16,40
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(10)	166,36	307,33	12,14
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(25)	164,60	248,46	1,24

Fonte: A autora (2016).

Tabela 25 - Resultados da análise TGA para as amostras de DES's do sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}

DES	T_d (°C)	T_{fd} (°C)	m_{final} (%)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(5)	96,55	248,61	24,26
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(7)	98,41	221,24	20,88
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(10)	101,14	248,4	16,39
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(25)	107,36	228,20	0
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(50)	97,96	172,74	0

Fonte: A autora (2016).

Tabela 26 - Resultados da análise TGA para as amostras de DES's do sistema {cloreto de colina + glicerol}

DES	T _d (°C)	T _{fd} (°C)	m _{final} (%)
DES-ChCl(1)+glicerol(5)	174,15	322,71	0
DES-ChCl(1)+glicerol(7)	178,57	331,25	0
DES-ChCl(1)+glicerol(10)	187,96	262,34	0
DES-ChCl(1)+glicerol(25)	188,21	249,85	0
DES-ChCl(1)+glicerol(50)	180,94	254,61	0

Fonte: A autora (2016).

Tabela 27 - Resultados da análise TGA para as amostras de DES's do sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}

DES	T _d (°C)	T _{fd} (°C)	m _{final} (%)
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5)	101,23	177,62	0
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(7)	105,90	185,31	0
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10)	101,41	183,51	0
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(25)	107,63	169,37	0
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50)	102,66	175,79	0

Fonte: A autora (2016).

Tabela 28 - Resultados da análise TGA para as amostras de DES's do sistema {cloreto de colina + ureia + água}

DES	T _d (°C)	T _{fd} (°C)	m _{final} (%)
DES-ChCl(1)+ureia(1)+água(10)	233,39	282,9	0
DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10)	177,31	275,39	0
DES-ChCl(1)+ureia(5)+água(15)	177,00	290,46	0
DES-ChCl(1)+ureia(7)+água(21)	166,58	270,80	0
DES-ChCl(1)+ureia(10)+água(30)	163,35	290,79	0
DES-ChCl(1)+ureia(25)+água(75)	160,83	262,33	0
DES-ChCl(1)+ureia(50)+água(150)	160,11	342,89	0

Fonte: A autora (2016).

A partir dos resultados da Tabela 24 e 25, verificou-se que não ocorreu queima total da amostra (exceto para as amostras DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(25) e DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(50)), ou seja, ao se atingir a temperatura de 600 °C ainda havia matéria inorgânica referente ao carbonato de potássio. Já para todos os outros sistemas, observou-se nas tabelas (Tabela 26, 27 e 28) que todos os compostos foram volatilizados.

A Figura 41 demonstra a diferença de comportamento do DES com e sem água. Observou-se que a temperatura de decomposição do sistema {cloreto de colina + ureia}

e a segunda temperatura de decomposição do sistema {cloreto de colina + ureia + água} foram próximas, 194,20 °C e 186,48 °C respectivamente.

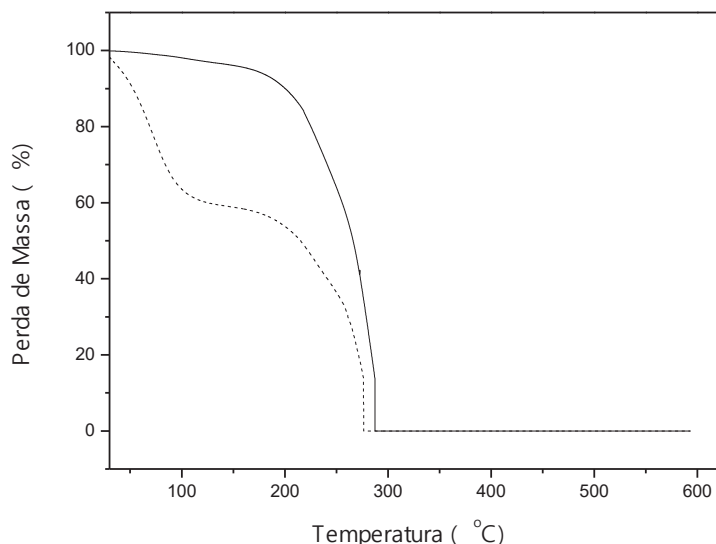


Figura 41 - Curva do TGA para comparação do sistema {cloreto de colina + ureia + água} e {cloreto de colina + ureia} - - - - DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10) e DES-ChCl(1)+ureia(2).
Fonte: A autora (2016).

Assim como para os demais sistemas estudados, a temperatura de decomposição do sistema {cloreto de colina + ureia} foi avaliada. A T_d foi 185,20 °C e a T_{fd} 287,13 °C. Para este sistema todos os compostos foram volatilizados.

Ao fim das análises de TGA observou-se que os DES's apresentaram T_d (temperatura de decomposição) próximas a dos HBD's. Esta é mais uma característica específica do DES, que demonstra que para a maioria de suas propriedades físico-químicas seus valores são próximos ao do HBD, como já mencionado por Shahbaz *et al.* (2011c) e Dai (2013).

Ainda a respeito dos resultados obtidos na análise de TGA, as tabelas (Tabela 29, 30, 31, 32 e 33) a seguir relacionam a comparação da composição de preparo dos DES's com a obtida pelo TGA, onde: %preparo representa a porcentagem molar de preparo do componente e %pTGA representa a porcentagem molar do componente definida pelo TGA.

Tabela 29 – Confirmação da composição do sistema {carbonato de potássio + glicerol}.

DES	%preparo glicerol (%)	%TGA glicerol (%)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5)	83,30	69,32
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(7)	87,50	74,18
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(10)	90,90	79,48
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(25)	96,20	91,21

Fonte: A autora (2016).

Tabela 30 - Confirmação da composição do sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}.

DES	%preparo etilenoglicol	%TGA etilenoglicol	%preparo K ₂ CO ₃	%TGA K ₂ CO ₃
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(5)	83,30 %	82,20 %	16,70 %	*
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(7)	87,50 %	84,34 %	12,50 %	10,26 %
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(10)	90,90 %	87,24 %	9,10 %	9,53 %
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(25)	96,20 %	88,54 %	3,80 %	1,60 %
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(50)	98,00 %	97,79 %	2,00 %	*

* Não observado.

A autora (2016).

Tabela 31 - Confirmação da composição do sistema {cloreto de colina + glicerol}.

DES	%preparo glicerol (%)	%TGA glicerol (%)
DES-ChCl(1)+glicerol(5)	83,30	82,45
DES-ChCl(1)+glicerol(7)	87,50	81,42
DES-ChCl(1)+glicerol(10)	90,90	85,48
DES-ChCl(1)+glicerol(25)	96,20	92,11
DES-ChCl(1)+glicerol(50)	98,00	94,89

Fonte: A autora (2016).

Tabela 32 - Confirmação da composição do sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}.

DES	%preparo etilenoglicol	%TGA etilenoglicol	%preparo ChCl	%TGA ChCl
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5)	83,30 %	80,37 %	16,70 %	*
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(7)	87,50 %	86,81 %	12,50 %	10,75 %
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10)	90,90 %	84,24 %	9,10 %	11,12 %
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(25)	96,20 %	85,13 %	3,80 %	*
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50)	98,00 %	92,19 %	2,00 %	5,12 %

* Não observado.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 33 – Comparação da porcentagem de água nas amostras do sistema cloreto de colina e ureia e água.

DES	%preparo água (%)	%TGA água (%)	%preparo ureia (%)	%TGA ureia (%)
DES-ChCl(1)+ureia(5)+água(15)	38,03	30,84	12,68	8,56
DES-ChCl(1)+ureia(7)+água(21)	40,30	35,09	13,43	9,07
DES-ChCl(1)+ureia(10)+água(30)	42,18	35,58	14,06	13,10
DES-ChCl(1)+ureia(25)+água(75)	45,13	39,61	15,04	11,86
DES-ChCl(1)+ureia(50)+água(150)	46,21	40,94	15,40	12,07

Fonte: A autora (2016).

A partir dos resultados relacionados nas tabelas observou-se que para os sistemas {carbonato de potássio + etilenoglicol}, {cloreto de colina + glicerol}, {carbonato de potássio + glicerol} e {cloreto de colina + ureia + água} as composições foram confirmadas. Já para o sistema {carbonato de potássio + glicerol} observou-se uma diferença significativa entre as composições de preparado de glicerol e composição observada no TGA para o glicerol, esta diferença pode estar relacionada com o tempo de armazenamento das amostras, pois as mesmas foram as primeiras a serem preparadas e só foram armazenadas em dessecador alguns dias após o preparo.

4.4.2 Perfil Térmico DSC

A próxima figura (Figura 42) representa, como exemplo, as curvas de DSC obtidas para os DES; todas as curvas representam a razão molar 1:25 sal:HDB.

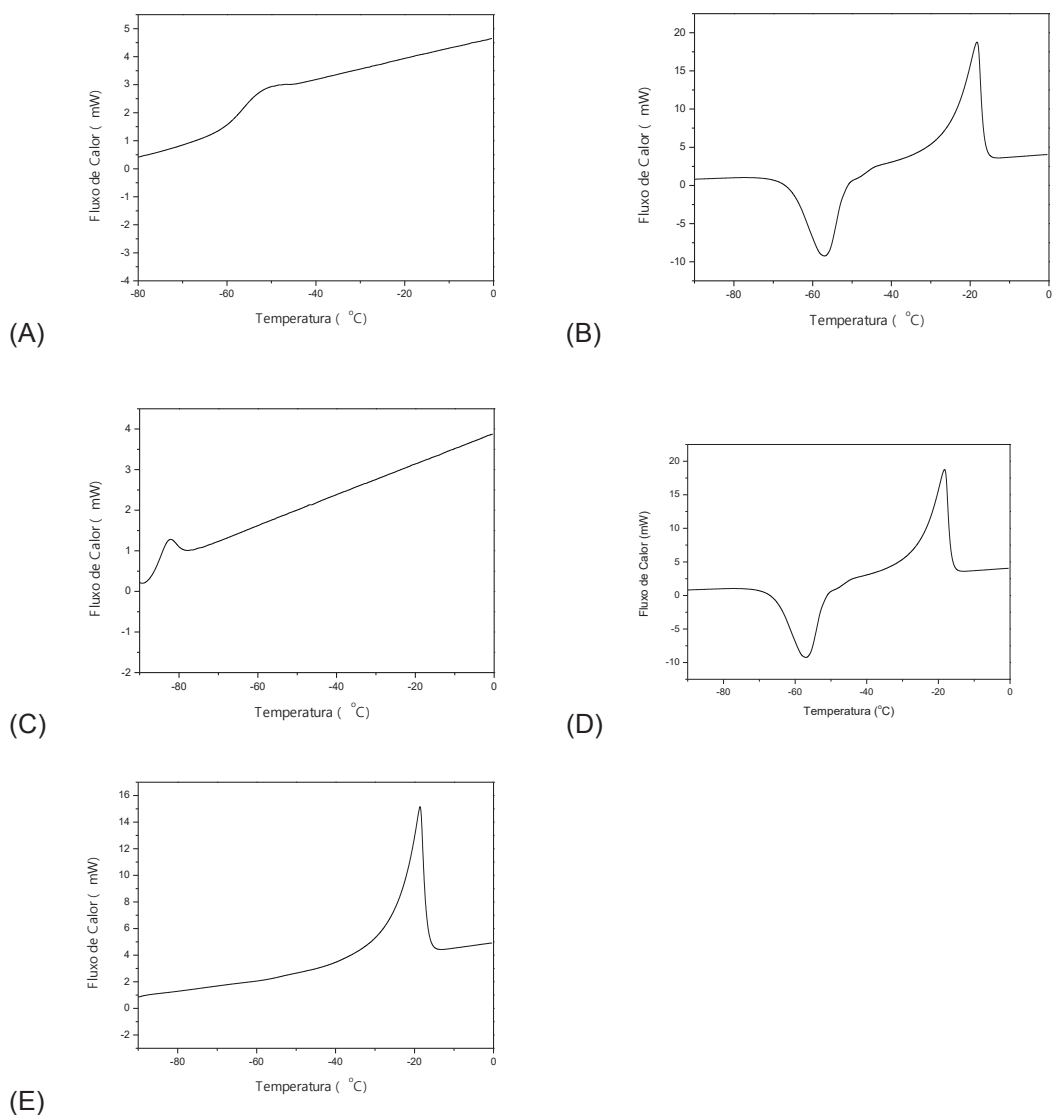


Figura 42 – Curvas DSC referente ao aquecimento da amostra: (A) DES- $\text{K}_2\text{CO}_3(1)$ +glicerol(25); (B) DES- $\text{K}_2\text{CO}_3(1)$ +etilenoglicol(25); (C) DES- $\text{ChCl}(1)$ +glicerol(25); (D) DES- $\text{ChCl}(1)$ +etilenoglicol(25); (E) DES- $\text{ChCl}(1)$ +ureia(25)+água(75).

Fonte: A autora (2016).

A Tabela 34, 35, 36, 37, 38 e 39 relaciona os DES's com seus pontos de fusão (T_f), transição vítrea (T_g) ou transição sólida (T_{ts}), determinadas a partir das curvas do DSC.

Tabela 34 – Relação dos pontos de fusão, transição vítrea e congelamento dos DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol}.

DES	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{ts} (°C)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5)	-57,60	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(6)	-62,99	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(7)	-63,16	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(8)	-63,77	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(9)	-67,86	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(10)	-72,65	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(25)	-75,91	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(50)	-76,26	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(75)	-77,97	**	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(100)	-78,00	**	***

* Transição vítrea não observada.

** Ponto de fusão não observado.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 35 - Relação dos pontos de fusão, transição vítrea e congelamento dos DES's do sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}.

DES	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{ts} (°C)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(4)	*	-91,47	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(5)	*	-87,16	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(6)	*	-83,07	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(7)	*	-85,27	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(25)	*	-34,67	***
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(50)	*	-33,38	-57,78
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(75)	*	-33,42	-7063
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(100)	*	-31,20	-69,68

* Transição vítrea não observada.

*** Transição sólida observada.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 36 - Relação dos pontos de fusão, transição vítrea e congelamento dos DES's do sistema {cloreto de colina + glicerol}.

DES	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{ts} (°C)
DES-ChCl(1)+glicerol(2)	*	-40,00	***
DES-ChCl(1)+glicerol(5)	*	-92,85	***
DES-ChCl(1)+glicerol(6)	*	-91,83	***
DES-ChCl(1)+glicerol(7)	*	-91,24	***
DES-ChCl(1)+glicerol(8)	*	-90,60	***
DES-ChCl(1)+glicerol(9)	*	-90,28	***
DES-ChCl(1)+glicerol(25)	*	-87,18	***
DES-ChCl(1)+glicerol(50)	*	-86,52	***
DES-ChCl(1)+glicerol(75)	*	-86,48	***
DES-ChCl(1)+glicerol(100)	*	-86,45	***

* Transição vítrea não observada.

*** Transição sólida observada.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 37 - Relação dos pontos de fusão, transição vítrea e congelamento dos DES's do sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}.

DES	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{ts} (°C)
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(2)	*	-20,00	***
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(7)	*	-36,53	-52,20
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(8)	*	-36,09	-52,82
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(9)	*	-34,78	-52,48
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10)	*	-33,52	-59,02
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(25)	*	-31,67	-60,58
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50)	*	-27,63	-67,41
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(75)	*	-26,25	***
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(100)	*	-25,21	-77,60

* Transição vítrea não observada.

*** Transição sólida observada.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 38 - Relação dos pontos de fusão, transição vítrea e congelamento dos DES's do sistema {cloreto de colina + ureia e água}.

DES	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{ts} (°C)
DES-ChCl(1)+ureia(1)+água(10)	*	-46,72	***
DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10)	*	-53,72	***
DES-ChCl(1)+ureia(3)+água(10)	*	-48,67	***
DES-ChCl(1)+ureia(4)+água(12)	*	-38,12	***
DES-ChCl(1)+ureia(5)+água(15)	*	-35,26	***
DES-ChCl(1)+ureia(7)+água(21)	*	-27,81	***
DES-ChCl(1)+ureia(8)+água(24)	*	-25,87	***
DES-ChCl(1)+ureia(9)+água(27)	*	-26,53	***
DES-ChCl(1)+ureia(10)+água(30)	*	-25,28	***
DES-ChCl(1)+ureia(25)+água(75)	*	-18,21	***
DES-ChCl(1)+ureia(50)+água(150)	*	-17,75	***
DES-ChCl(1)+ureia(75)+água(225)	*	-17,45	***
DES-ChCl(1)+ureia(100)+água(300)	*	-15,62	***

* Transição vítrea não observada.

*** Transição sólida observada.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 39 - Relação dos pontos de fusão, transição vítrea e congelamento dos DES's do sistema {cloreto de colina + ureia}.

DES	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{ts} (°C)
DES-ChCl(1)+ureia(1)	*	75,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(2)	*	60,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(3)#	*	55,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(4)#	*	40,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(5)#	*	17,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(6)#	*	20,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(7)#	*	25,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(8)#	*	95,00	***
DES-ChCl(1)+ureia(9)#	*	110,00	***

* Transição vítrea não observada.

*** Transição sólida observada.

Resultados obtidos na literatura (Morrison *et al.*, 2009).

Fonte: A autora (2016).

Os DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol} não apresentaram ponto de fusão, transição sólido-sólido nem ponto eutético. Porém, observou-se transição vítrea (T_g), como relacionado na Tabela 34. A transição vítrea é uma propriedade

dos DES's pouco investigada. Esta propriedade estabelece que alguns DES's são complexos supramoleculares, pois apresentam temperatura de transição vítrea inferior a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Desta forma estabelece que estes DES's são líquidos ao longo intervalo de temperatura.

A Figura 43 representa as T_g 's do sistema {carbonato de potássio + glicerol}. Verificou-se que a temperatura de transição vítrea tende a se manter constante a da razão molar 1:50 (carbonato de potássio + glicerol).

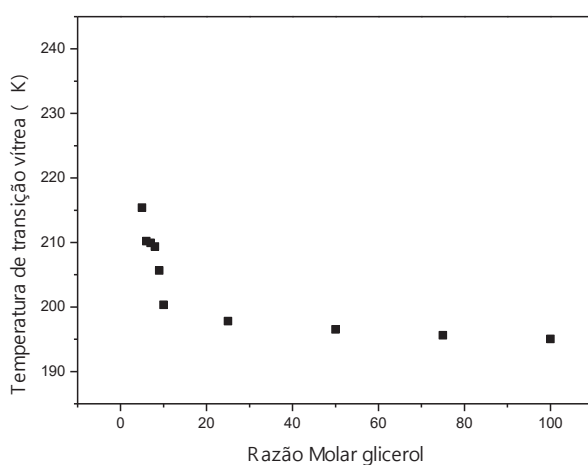


Figura 43 – Temperatura de transição vítrea dos DES do sistema {carbonato de potássio + glicerol}.

Fonte: A autora (2016).

Estes pontos foram inferiores a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ confirmando que os DES's deste sistema são complexos supramoleculares, com um estado líquido estável ao longo de um amplo intervalo de temperatura.

Para o sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}, Tabela 35, as amostras DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(8), DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(9) e DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(10) não apresentaram nenhum evento térmico.

No sistema {cloreto de colina + glicerol}, Tabela 36, a única amostra que não apresentou evento térmico foi o DES-ChCl(1)+glicerol(10).

Nos DES's DES-ChCl(1)+etilenoglicol(3), DES-ChCl(1)+etilenoglicol(4), DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5) e DES-ChCl(1)+etilenoglicol(6), Tabela 37, também não foi possível observar evento térmico.

No sistema {cloreto de colina + ureia + água}, Tabela 38, o único DES's que não apresentou eventos térmicos DES-ChCl(1)+ureia(6)+água(18).

A partir dos resultados apresentados nas tabelas (Tabela 34, 35, 36, 37, 38 e 39) se verificou que os DES's estudados podem ser aplicados como solventes numa gama de temperatura entre -110 a 100 °C. Percebe-se, também, que estes DES's suportam, no estado líquido, a baixas temperaturas gerando a hipótese que os DES's podem desempenhar um papel importante em aplicações com resistência a frio.

4.5 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DOS DES'S

De modo a esclarecer os resultados obtidos no equilíbrio sólido-líquido dos DES's, tomou-se como base os trabalhos de Shahbaz *et al.* (2010) e Hayyan *et al.* (2010). Nestes trabalhos considerou-se que os pontos eutéticos foram representados pelo menor ponto de fusão observado no equilíbrio sólido-líquido. A Figura 44 estabeleceu o ponto eutético em -66 °C e composição de 0,667 de fração molar de etilenoglicol para os DES's à base de cloreto de colina, etilenoglicol e água desenvolvidos por Shahbaz *et al.* (2010).

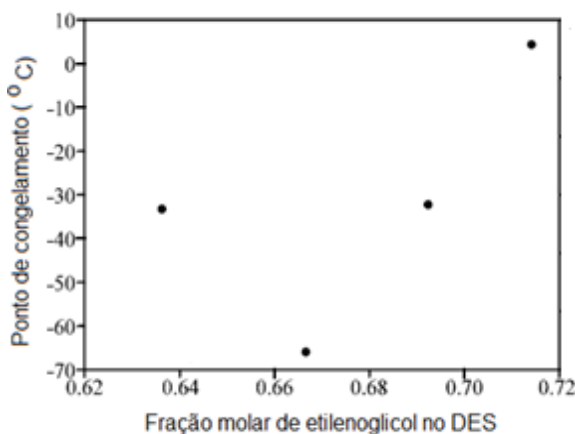


Figura 44 – Ponto de congelamento e viscosidade em função da fração molar de etilenoglicol dos DES's a base de cloreto de colina, etilenoglicol e água.
Fonte: Adaptado de Shahbaz *et al.* (2010).

Na Figura 45 é representado o diagrama de fases sólido-líquido para o sistema carbonato de potássio e etilenoglicol, no qual a temperatura de fusão é expressa em função da fração molar de glicerol. Não foi possível observar formação eutética no intervalo estudado, pois nem todas as faixas foram avaliadas e nas razões molares

entre 1:1 e 1:4 (sal:HBD) a mistura sal e HBD resultou num precipitado branco, o que significa que a saturação tinha ocorrido e o sal ou o HBD não estavam formando o DES. O abaixamento da temperatura de fusão ocorreu em $-91,47\text{ }^{\circ}\text{C}$.

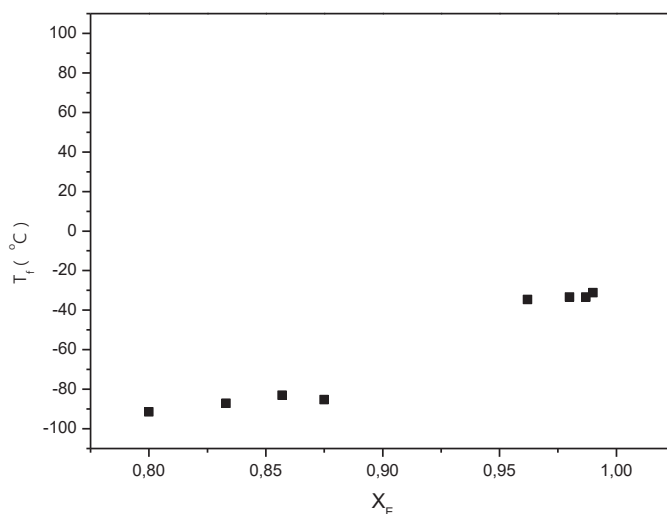


Figura 45 – Temperatura de Fusão (T_f) das amostras de DES do sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}, onde: x_E é a fração molar de etilenoglicol.
Fonte: A autora (2016).

A fim de facilitar o entendimento das figuras, a Tabela 40 apresenta as frações molares referentes a cada razão molar utilizada.

Tabela 40 – Relação fração molar e razão molar dos DES's estudados.

Razão molar	Fração molar
4	0,800
5	0,833
6	0,857
7	0,875
8	0,889
9	0,900
10	0,909
25	0,962
50	0,980
75	0,987
100	0,990

Fonte: A autora (2016).

No sistema cloreto de colina e glicerol (Figura 46) foi observado a temperatura de fusão para as amostras do sistema. Verificou-se, também, uma formação eutética presente no sistema no intervalo de 0,7 a 0,85 da fração molar de glicerol, variando a temperatura de fusão (T_f) entre -77,15 e -91,83 °C.

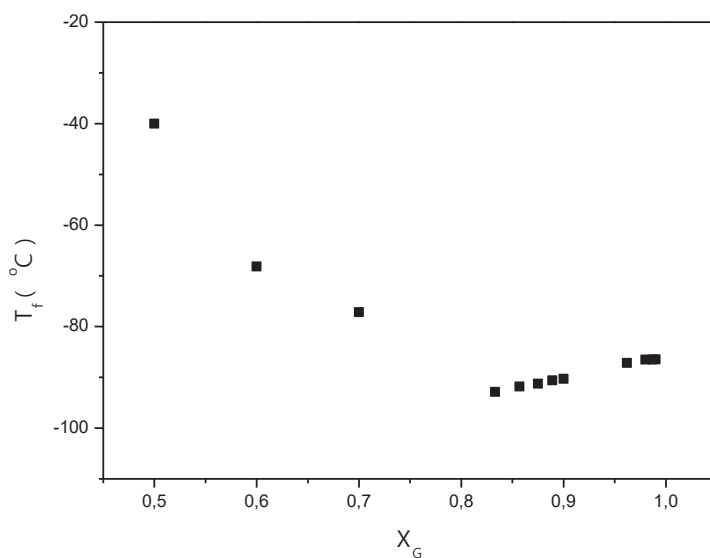


Figura 46 - Temperatura de Fusão (T_f) das amostras de DES do sistema {cloreto de colina + glicerol}, onde: x_G é a fração molar de glicerol.
Fonte: A autora (2016).

No sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}, Figura 47, observou-se formação eutética em 0,889 (fração molar de etilenoglicol) com T_f de -36,95 °C.

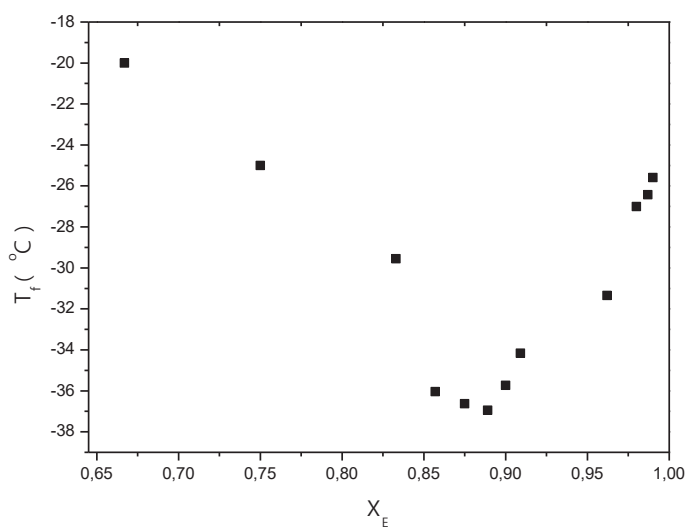


Figura 47 - Temperatura de Fusão (T_f) das amostras de DES do sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}, onde: x_E é a fração molar de etilenoglicol.
Fonte: A autora (2016).

O sistema {cloreto de colina + ureia + água} foi representado na Figura 48, onde observou-se os pontos de fusão e um ponto eutético em 0,198 (fração molar de ureia) e T_f de $-54,03\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Figura 49 é possível observar a representação ternária da T_f do sistema {cloreto de colina + ureia + água}. Acredita-se que nas demais regiões do diagrama ternário não há formação de DES's.

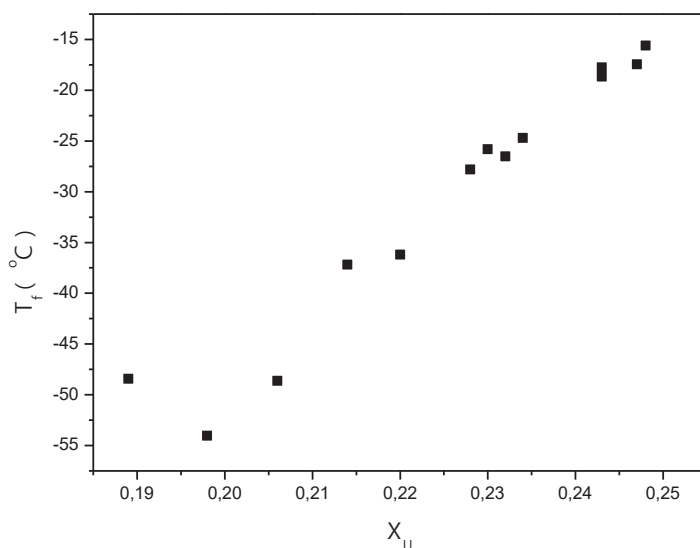


Figura 48 - Temperatura de Fusão (T_f) das amostras de DES do sistema {cloreto de colina + ureia + água} em base seca, onde: x_U é a fração molar de ureia.
Fonte: A autora (2016).

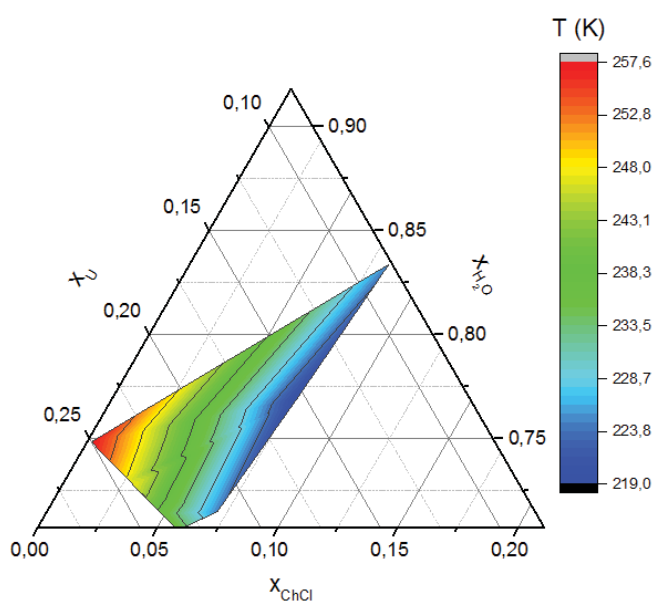


Figura 49 – Gráfico ternário do sistema {cloreto de colina + ureia + água}.
Fonte: A autora (2016).

A Figura 50 ilustra o comportamento da fusão para o sistema {cloreto de colina + ureia}. Este sistema apresentou de forma mais clara o abaixamento da T_f . O ponto eutético se apresentou em 0,65 (fração molar de ureia) e T_f de 17,00 °C.

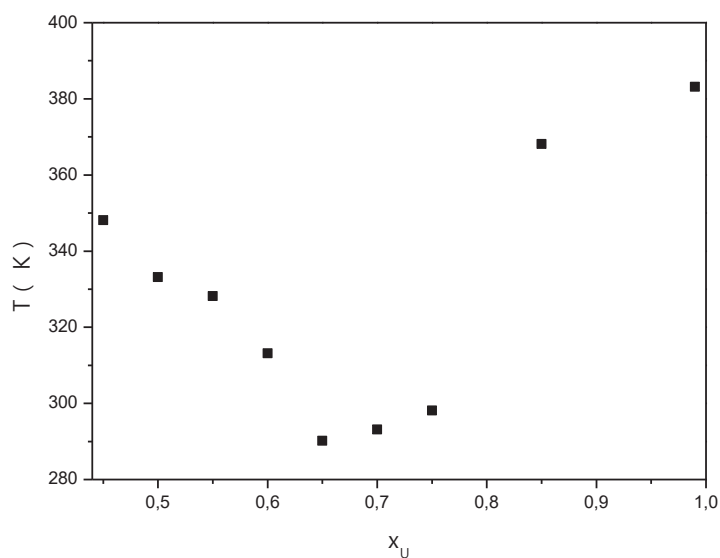


Figura 50 – Temperatura de Fusão (T_f) das amostras de DES do sistema {cloreto de colina + ureia} em base seca, onde: x_U é a fração molar de ureia.
Fonte: A autora (2016).

A Figura 51 demonstra como a água influencia na T_f dos DES's. Observou-se um grande declínio nos valores das temperaturas de fusão, onde o maior abaixamento da temperatura de fusão foi -54,03 °C para o DES com água e de 17,00 °C com DES sem água.

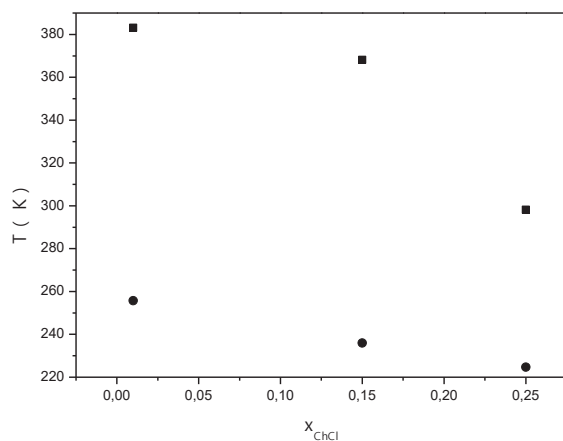


Figura 51 – Comparação dos sistemas cloreto de colina e ureia (●) e cloreto de colina e ureia e água (■).
Fonte: A autora (2016).

A Tabela 41 relaciona os pontos eutéticos observados com os pontos eutéticos dos componentes puros. A partir destes resultados é possível observar que a temperatura de fusão dos DES's é relativamente inferior as dos seus compostos puros (sal e HBD).

Tabela 41 – Comparação entre o ponto eutético e as temperaturas de fusão dos componentes puros.

Sistema do DES	T_{fsal} (°C)	T_E (°C)	T_{Fhdb} (°C)
ChCl e glicerol	139,62	-77,15 < T_E < -91,83	18,10
ChCl e etilenoglicol	139,62	-36,95	-12,90
ChCl e ureia e água	139,62	-54,03	103,30
ChCl e ureia	139,62	17,00	103,30

Fonte: A autora (2016).

Cabe salientar que os {sistemas carbonato de potássio e etilenoglicol} e {cloreto de colina e etilenoglicol} apresentaram transição em fase sólida. Estes resultados poderão ser estudados de forma mais profunda em trabalhos futuros. No momento observou-se que este tipo de evento se deve as reações formadas com o HBD etilenoglicol.

4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fim de correlacionar todas as propriedades dos DES's as próximas tabelas (Tabelas 42, 43, 44, 45 e 46) relacionam os resultados obtidos para cada sistema, bem como uma explicação a respeito destas correlações.

Na Tabela 42 observou-se que todas as propriedades físico-químicas dos DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol} diminuíram com o acréscimo do HBD (glicerol).

Nas Tabela 43, 44 e 45 é possível observar que com o abaixamento da temperatura de fusão todas as propriedades são influenciadas. Na Tabela 44, DES's do sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}, observa-se uma alteração nos valores

do intervalo de 1:5 (carbonato de potássio:etilenoglicol) a 1:25 (carbonato de potássio:etilenoglicol).

Para os sistemas {cloreto de colina + glicerol} e {cloreto de colina + etilenoglicol} percebe-se o mesmo que para o sistema {carbonato de potássio:etilenoglicol}. Na Tabela 44 as variações ocorrem entre 1:5 (cloreto de colina:glicerol) a 1:7 (cloreto de colina:glicerol). Já na Tabela 45 o mesmo acontece entre 1:7 (cloreto de colina:etilenoglicol) e 1:10 (cloreto de colina:etilenoglicol).

A Tabela 46 relaciona as propriedades físico-químicas dos DES's dos sistemas {cloreto de colina + ureia + água} e {cloreto de colina + ureia} com a influência da água, observando-se grandes variações nas propriedades.

Tabela 42 – Correlação das propriedades físico-químicas estabelecidas neste trabalho para os DES's do sistema {carbonato de potássio + glicerol}.

DES	T _g (°C)	T _d (°C)	Densidade (g/cm ³)	pH	Viscosidade (mPas)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5)	-57,60	177,24	*	13,15	8657,35
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(7)	-63,16	168,12	*		*
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(10)	-72,65	166,36	*	13,05	6131,92
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(25)	-75,91	164,60	*	12,46	1390,81
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(50)	-76,26	*	*		*

* Não observado.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 43 - Correlação das propriedades físico-químicas estabelecidas neste trabalho para os DES's do sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}.

DES	T _f (°C)	T _d (°C)	Densidade (g/cm ³)	pH	Viscosidade (mPas)
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(5)	-87,16	96,55	1,330	13,83	25
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(7)	-85,27	98,41	1,247	*	*
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(10)	*	101,14	*	13,35	21
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(25)	-34,67	107,36	1,170	12,76	34
DES-K ₂ CO ₃ (1)+etilenoglicol(50)	-33,38	97,96	1,140	*	*

* Não observado.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 44 - Correlação das propriedades físico-químicas estabelecidas neste trabalho para os DES's do sistema {cloreto de colina + glicerol}.

DES	T _f (°C)	T _d (°C)	Densidade (g/cm ³)	pH	Viscosidade (mPas)
DES-ChCl(1)+glicerol(5)	-92,85	174,15	*	8,83	407
DES-ChCl(1)+glicerol(7)	-91,24	178,57	*	*	*
DES-ChCl(1)+glicerol(10)	*	187,96	*	8,45	480
DES-ChCl(1)+glicerol(25)	-87,18	188,21	*	8,32	586
DES-ChCl(1)+glicerol(50)	-86,52	180,94	*	*	*

* Não observado.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 45 - Correlação das propriedades físico-químicas estabelecidas neste trabalho para os DES's do sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}.

DES	T _f (°C)	T _d (°C)	Densidade (g/cm ³)	pH	Viscosidade (mPas)
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5)	*	101,23	*	8,56	33
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(7)	-36,53	105,90	1,114	*	*
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10)	-33,52	106,41	1,112	8,38	34
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(25)	-31,67	107,63	1,108	8,35	29
DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50)	-27,63	102,66	1,107	*	*

* Não observado.

Fonte: A autora (2016).

Tabela 46 - Correlação das propriedades físico-químicas estabelecidas neste trabalho para os DES's do sistema {cloreto de colina + ureia + água} e {cloreto de colina + ureia}.

DES	T _f (°C)	T _d (°C)	Densidade (g/cm ³)	pH	Viscosidade (mPas)
DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10)	-54,03	177,31	*	8,85	41
DES-ChCl(1)+ureia(2)	17,00	185,20	*	12,1	177

* Não observado.

Fonte: A autora (2016).

A Figura 52 estabelece uma comparação entre a temperatura de fusão e a viscosidade dos DES's do sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}, onde é possível observar a influência do ponto eutético nas propriedades físico-química dos DES's.

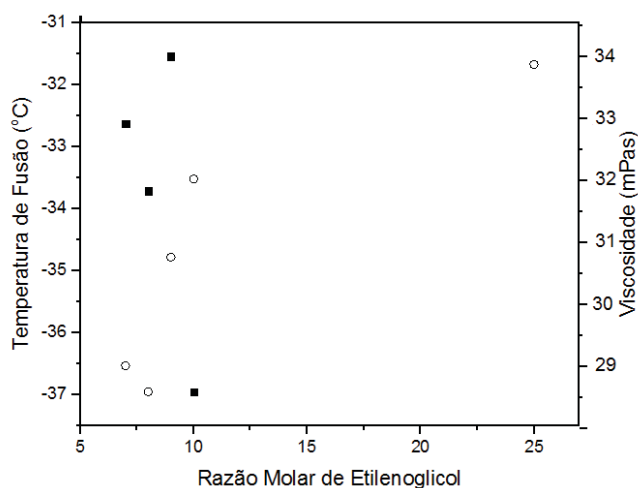


Figura 52 - Relação da temperatura de fusão (■) com a viscosidade (○).
Fonte: A autora (2016).

A Figura 53 relaciona a influência da água em todas as propriedades dos DES's, verificando-se uma maior influência na temperatura de fusão e na viscosidade.

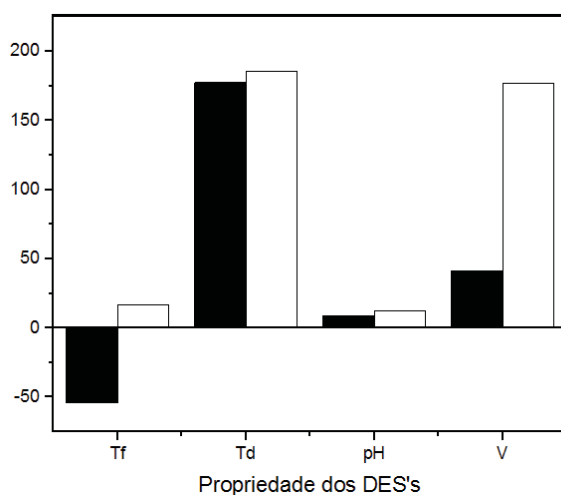




Figura 53 – Influência da água nos DES's.  sistema {cloreto de colina + ureia + água},
 sistema {cloreto de colina + ureia}.
Fonte: A autora (2016).

5 CONCLUSÃO

Ao fim deste trabalho o objetivo de caracterização dos DES's foi alcançado. Desenvolveu-se um estudo a respeito da temperatura de fusão (T_f), transição de fase sólida (T_{ts}), transição vítrea (T_g) e temperatura de decomposição (T_d) mediante os resultados obtidos no DSC e pelo equilíbrio sólido-líquido. Quanto ao equilíbrio sólido-líquido cabe salientar, ainda, que verificou-se a presença de pontos eutéticos nas misturas, os quais evidenciam uma das principais características dos DES's.

O sistema {carbonato de potássio + glicerol} foi o único a apresentar T_g . Assim, verificou-se, que os DES's deste sistema são complexos supramoleculares, ou seja, se mantêm no estado líquido em uma ampla faixa de temperatura.

Um estudo a respeito do pH, densidade e viscosidade dos DES's foi, também, apresentado. Estas propriedades variam de acordo com a temperatura e quantidade de HBD presente na amostra.

Devido à elevada viscosidade dos DES's que apresentam como HBD o glicerol deve-se utilizar, estes DES's, em temperaturas relativamente moderadas, para melhorar a transferência de massa nos processos de extração líquido-líquido.

A partir dos resultados do TGA foi verificada, para a maioria dos DES's estudados, a composição de preparo. Observou-se, também, que as temperaturas de decomposição dos DES's avaliados são próximas as dos HBD'S puros.

Nos sistemas {cloreto de colina + ureia} e {cloreto de colina + ureia + água} foi possível observar o quanto a água influencia nas propriedades físico-químicas dos DES's.

Por meio da caracterização dos DES's estudados e comparação das propriedades estabelecidas observou-se que nas composições próximas aos pontos eutéticos as propriedades físico-químicas sofreram influência.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aprofundar o estudo das transições observadas nos diagramas de fase sólido-líquido desenvolvidos a partir do DSC. Para tanto, é sugerido aplicar a microscopia óptica nos DES's como, também, desenvolver uma modelagem matemática para o equilíbrio sólido-líquido dos DES's.

Propõe-se, também, a aplicação diversificada dos DES's produzidos caracterizados em extrações líquido-líquido, bem como sintetizar novos DES's, caracterizar estes DES's e avaliar suas possíveis aplicações.

8 REFERÊNCIAS

ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *Jacs Articles*, 2004.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *ChemComm*, 2003.

ABBOTT, A. P.; CULLIS, P. M.; GIBSON, M. J.; HARRIS, R.C.; RAVEN, E. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chemistry*, 2007.

ÁLVAREZ, V. H. Á. *Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos*. 2010. 367f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – La boratório de Equilíbrio de fases, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2010.

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M. *Manual de operações unitárias*. Trad. Sob a direção de Luiz Roberto de Godoi Vidal. Hemus, 2004.

BOROS, L. A. D. *Modelagem matemática do equilíbrio sólido-líquido de sistemas gra-xos*. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

DAI, Y. Natural Deep Eutectic Solvents and their application in natural product research and development. 2013. 193f. Tese – Universiteit Leiden. 2013.

DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 15, p. 341-350, 2004.

HAMAD, A. A.; HAYYAN, M.; ALSAADI, M. A.; HASHIM, M. A.; Potenciaç Applications of Deep Eutectic Solvents in Nanotechnology. *Chemical Engineering Journal*, 2015.

HAYYAN, M.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. *Fuel Processing Technology*, 91, p. 116-120, 2010.

HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, A., AL-SAADI, M. A.; ALNASHEF, I. M.; MIRGHANI, M. E. S.; SAHEED, O. K. Are deep eutectic solvents benign or toxic? *Chemosphere*, 90, p. 2193-2195, 2013.

IONASHIRO, M. G. *Fundamental da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo, Giz, 2005.

LERON, R. B.; LI, M.H. High-pressure volumetric properties of choline-chloride-ethylene glycol based deep eutectic solvent and its mixtures with water. *Thermochimica Acta*, p. 54-60, 2012.

LEVER, T.; HAINES, P.; ROUQUEROL, J.; CHARLEY, E. L. ; ECKEREN, P. V. ; BURLETT, D. J. ICTAC nomenclature of thermal analysis. IUPAC Recommendations 2014. *Pure Applied Chemistry*. V.89,p. 545-553, 2014.

LIU, Y. T.; CHEN, Y. A.; XING, Y. J. Synthesis and characterization of novel ternary deep eutectic solvents. *Chinese Chemical Letters*, p. 104-106, 2014.

LIU, L.; KONG, Y.; XU, H.; LI, J. P.; DONG, J.X.; LIN, Z. Ionothermal synthesis of a three-dimensional zinc phosphate with DFT topology using unstable deep-eutectic solvent as template-delivery agent. *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 624-628, 2008.

MIJALLI, F.S.; NASER, J.; JIBRIL, B.; AL-HATMI, S. S.; GANO, Z. S. Ionic liquids analogues based on potassium carbonate. *Thermochimica Acta*. p. 135-143, 2014.

MORRISON, H. G.; SUN, C. C.; NEERVANNAN, S. Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *International Journal of Pharmaceutics*, p. 136-139, 2009.

NASER, J.; MIJALLI, F.; JIBRIL, B.; AL-HATMI, S.; GANO, Z. Potassium Carbonate as a Salt for Deep Eutectic Solvents. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. Vol. 4, no. 3, 2013.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, p. 1-56, 2009.

RADOŠEVIĆ, K.; BUBALO, M. C.; SRČEK, V. G.; GRGAS, D.; DRAGIČEVIĆ, T. L.; REDOVNIKOVIĆ, I. R. Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, p. 46-53, 2015.

ROLEMBERG, M. R. *Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: determinação experimental e modelagem*. 2002. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I. M. Using Deep eutectic solvents for the removal of glycerol from palm oil-based biodiesel. *Journal of Applied Sciences*, p. 3349-3354, 2010.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I. M. Using Deep eutectic solvents based on methyl triphenyl phosphonium bromide for the removal of glycerol from palm-oil-based biodiesel. *Energy & fuels*, p. 2671-2678, 2011a.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I. M. Eutectic solvents for the removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst. *Separation and purification technology*, p. 216-222, 2011b.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I. M. Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures. *Thermochimica Acta*, p. 67-72, 2011c.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.S.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I. M. Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents. *Fluid Phase Equilibria*, p. 48-54, 2012.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvnts (DESS) and their applications. *Chemical Reviews*, p. 11060-11082, 2014.

SOROMENHO, M. R. C. *Síntese, Purificação e Caracterização físico-química de líquidos iônicos derivados d ião colínio*. 2011.115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa. 2011.

STOJKOVIĆ, IVAN J.; STAMENKOVIĆ, OLIVERA S.; POVRENOVIĆ, DRAGAN S.; VELJKOVIĆ, VLADA B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 32, April 2014, Pages 1-15.

XU, K.; WANG, Y.; HUANG, Y.; LI, N.; WEN, Q. A green deep eutectic solvent-based aqueous two-phase system for protein extracting. *Analytica Chimica Acta*, 864, p. 9-20, 2015.

WANG, S.; PENG, X.; ZHONG, L.; JING, S.; CAO, X. Choline chloride/urea as an effective plasticizerfor production of cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 117, p. 133-139, 2015.

WANG, Y.; WANG, X.; LIU, Y.; OU, S.; TAN, Y.; TANG, S. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. *Fuel Process Technol*, 90, p. 422-427, 2009.

YADAV, A.; PANDEY, S. Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293,15 K para 363,15 K. *Journal of chemical e engineering data*, 2014.

ZHAO, H.; ZHANG, C.; CRITTLE, T. D. Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatica*. p. 243-247, 2013.

ANEXO A

Comparação dos dados obtidos a partir do software Pyris e da metodologia desenvolvida

Na Tabela 47 estão relacionados os valores da Tg obtidos para os DES's comparando os valores obtidos a partir do *software Pyris* com os obtidos pela metodologia estabelecida neste trabalho, bem como a diferença entre estes valores. Também, são listados os valores do R² para cada equação que foi utilizada no método desenvolvido.

Tabela 47 – Resultados e comparação das Tg dos DES's calculados pelo software e pela metodologia desenvolvida.

DES	Tg (Pyris) (°C)	Tg (Método) (°C)	Diferença	R ²
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(5)	-54,60	-54,75	0,15	0,95168
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(6)	-59,99	-59,95	0,04	0,96826
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(7)	-63,16	-63,21	0,05	0,99393
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(8)	-63,77	-63,78	0,01	0,98888
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(9)	-67,86	-67,51	0,35	0,96118
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(10)	-72,65	-72,82	0,17	0,99374
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol (25)	-75,91	-75,35	0,56	0,96023
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(50)	-76,26	-76,62	0,36	0,98909
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(75)	-77,97	-77,54	0,43	0,97232
DES-K ₂ CO ₃ (1)+glicerol(100)	-78,00	-78,11	0,11	0,96454

Fonte: A autora (2016).

Para demonstrar o método utilizado escolheu-se, ao acaso, a amostra DES-K₂CO₃(1)+glicerol(25). Por intermédio do *software Origin 8* foi estabelecida a seguinte equação:

$$y = 2,42099 \cdot 10^{-6} \cdot x^4 + 6,18424 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 0,05897 \cdot x^2 + 2,4892 \cdot x + 39,2367$$

Equação 7

Realizando a derivada primeira, obtém-se:

$$y' = 9,68396 \cdot 10^{-6} \cdot x^3 + 18,55272 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 + 0,11794 \cdot x + 2,4892$$

Equação 8

Calculando-se as correspondentes raízes, obtém-se:

$$x_1 = -59,554^{\circ}\text{C}$$

Equação 9

$$x_2 = -57,44^{\circ}\text{C}$$

Equação 10

$$x_3 = -72,443^{\circ}\text{C}$$

Equação 11

Então, seleciona-se o ponto mínimo e máximo a partir da derivada segunda:

$$y'' = 29,05188 \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + 37,10544 \cdot 10^{-4} \cdot x + 0,11794 \quad \text{Equação 12}$$

Assim, x_1 é o ponto máximo e x_3 é o ponto mínimo da equação.

Logo a transição vítrea foi obtida pelo valor medido entre os pontos mínimo e máximo resultantes do DSC.

Após os resultados obtidos verificou-se, então, que a metodologia desenvolvida foi satisfatória para os resultados deste trabalho. Logo, se adotou-se esta como metodologia para obtenção dos dados resultantes das análises térmicas.

ANEXO B

Curvas de aquecimento do DSC de cada DES estudado

Sistema {carbonato de potássio + glicerol}

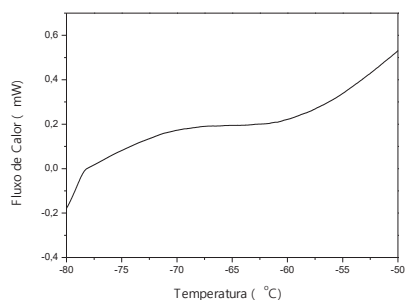


Figura 54 – Curva DSC do DES- $\text{K}_2\text{CO}_3(1)+\text{glicerol}(6)$

Fonte: A autora (2016).

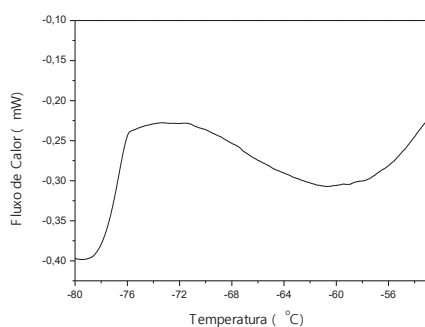


Figura 55 - Curva DSC do DES- $\text{K}_2\text{CO}_3(1)+\text{glicerol}(7)$

Fonte: A autora (2016).

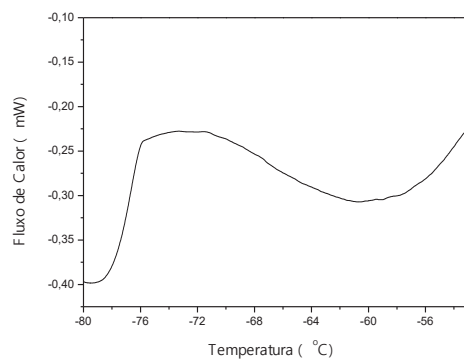


Figura 56 – Curva DSC do DES- $\text{K}_2\text{CO}_3(1)+\text{glicerol}(8)$

Fonte: A autora (2016).

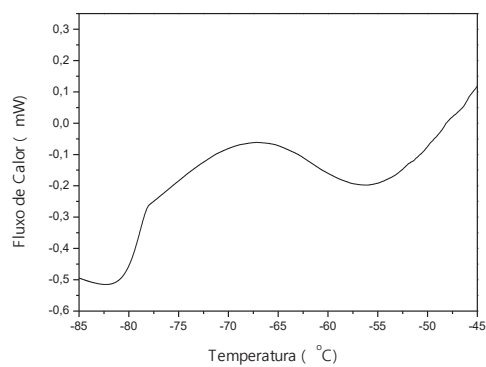


Figura 57 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+glicerol(9)

Fonte: A autora (2016).

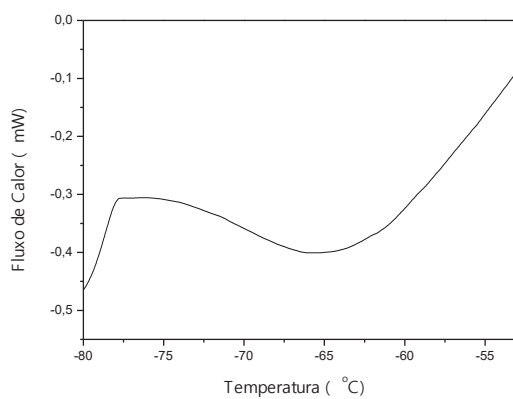


Figura 58 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+glicerol(10)

Fonte: A autora (2016).

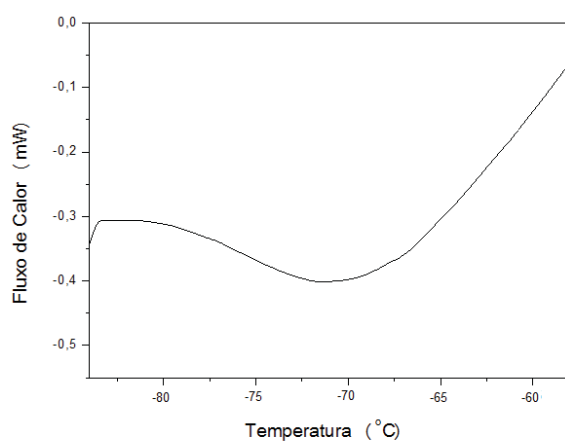


Figura 59 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+glicerol(25)

Fonte: A autora (2016).

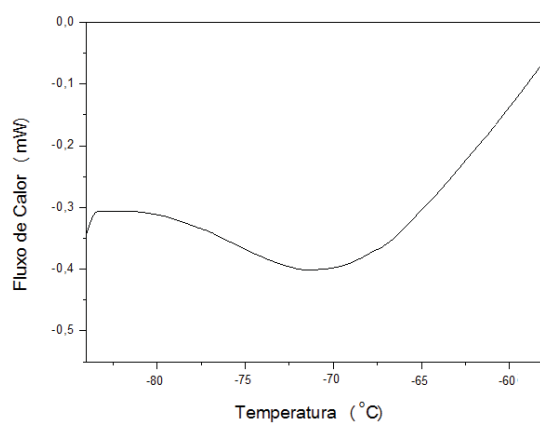


Figura 60 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+glicerol(50)

Fonte: A autora (2016).

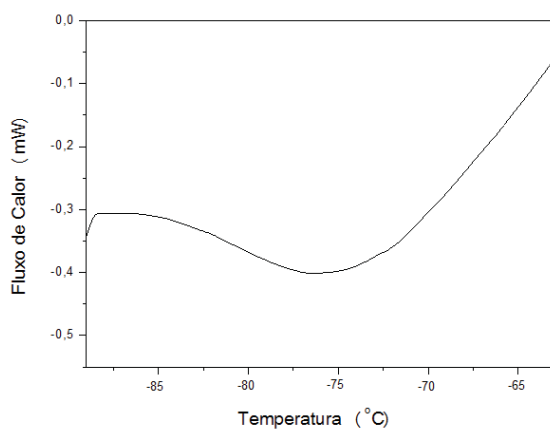


Figura 61 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+glicerol(75)

Fonte: A autora (2016).

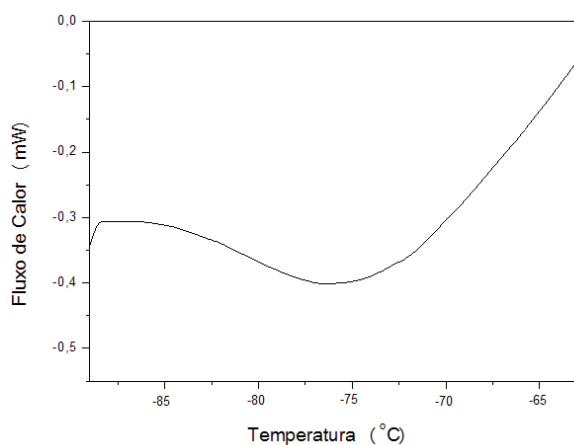


Figura 62 - Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+glicerol(100)

Fonte: A autora (2016).

Sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}

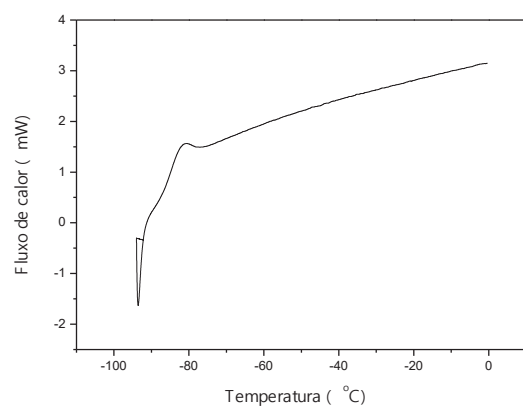


Figura 63 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(4)

Fonte: A autora (2016).

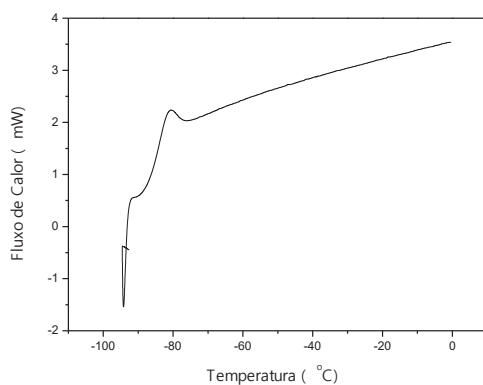


Figura 64 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(5)

Fonte: A autora (2016).

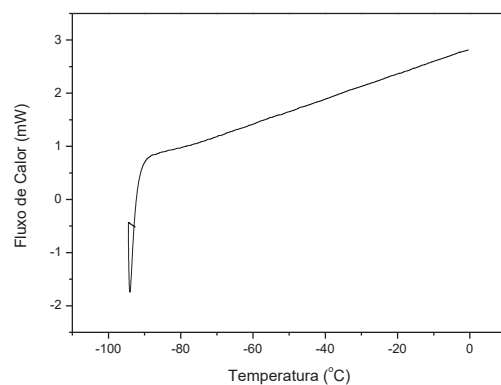


Figura 65 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(6)

Fonte: A autora (2016).

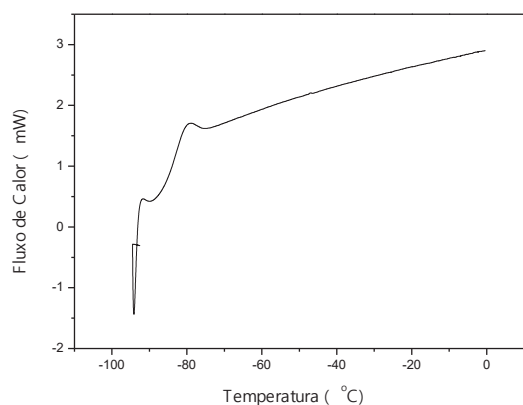


Figura 66 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(7)

Fonte: A autora (2016).

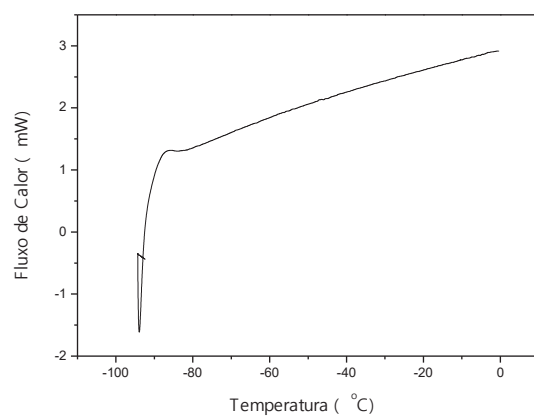


Figura 67 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(8)

Fonte: A autora (2016).

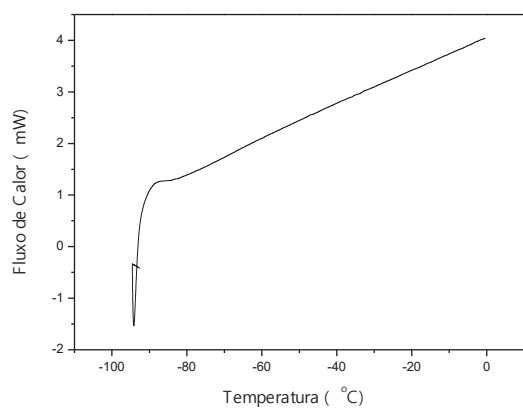


Figura 68 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(9)

Fonte: A autora (2016).

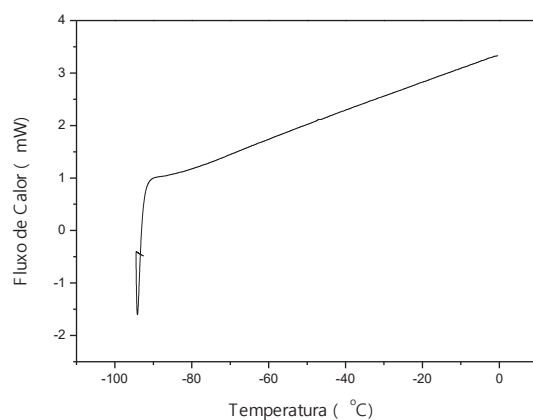


Figura 69 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(10)

Fonte: A autora (2016).

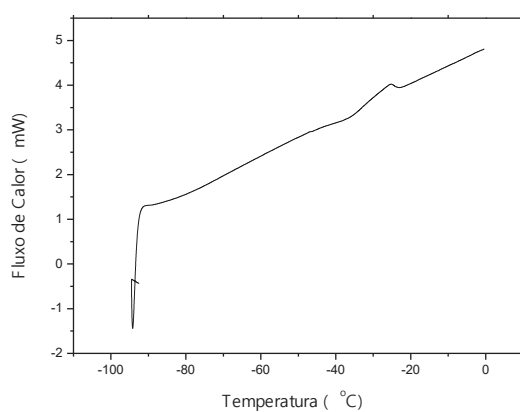


Figura 70 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(25)

Fonte: A autora (2016).

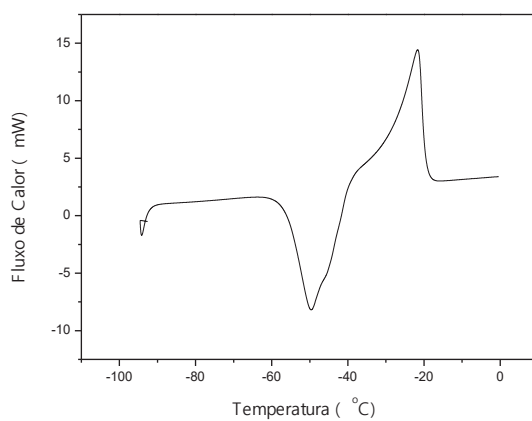


Figura 71 – Curva DSC do DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(50)

Fonte: A autora (2016).

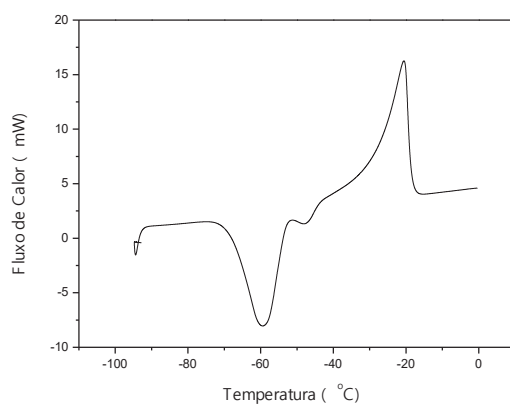


Figura 72 – Curva DSC do DES- $\text{K}_2\text{CO}_3(1)$ +etilenoglicol(75)

Fonte: A autora (2016).

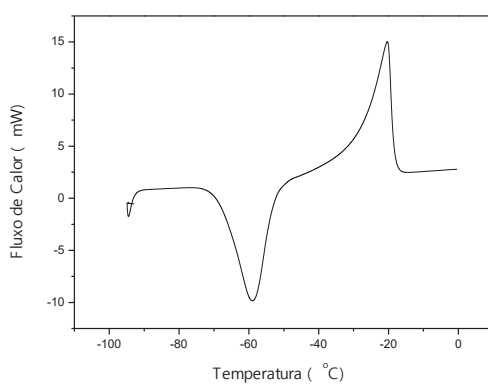


Figura 73 – Curva DSC do DES- $\text{K}_2\text{CO}_3(1)$ +etilenoglicol(100)

Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + glicerol}

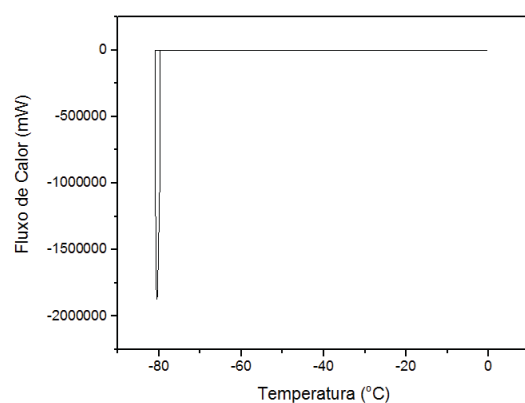


Figura 74 – Curva DSC do DES- $\text{ChCl}(1)$ +glicerol(2)

Fonte: A autora (2016).

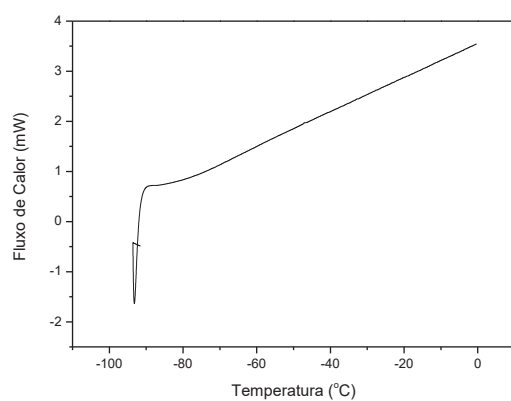


Figura 75 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(3)

Fonte: A autora (2016).

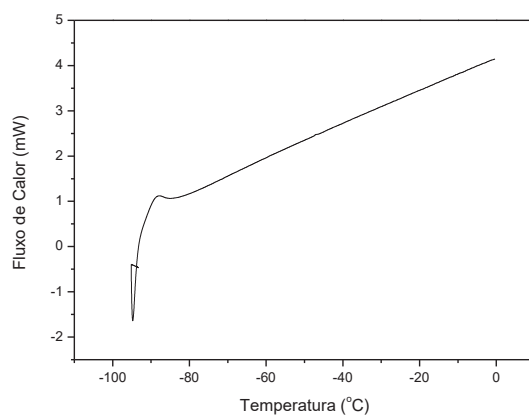


Figura 76 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(4)

Fonte: A autora (2016).

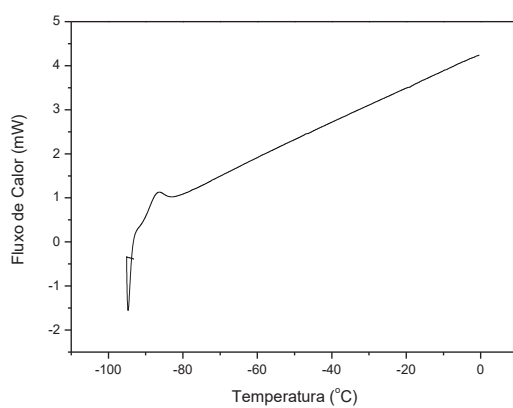


Figura 77 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(6)

Fonte: A autora (2016).

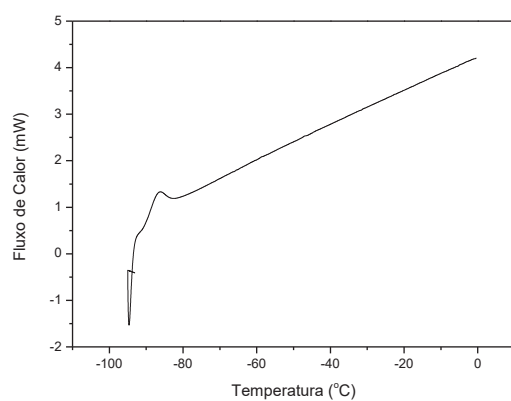


Figura 78 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(7)

Fonte: A autora (2016).

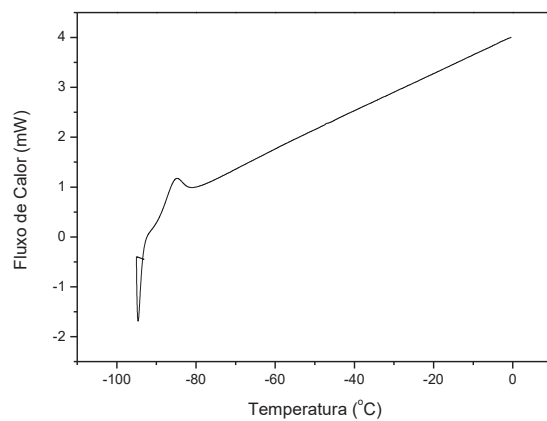


Figura 79 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(8)

Fonte: A autora (2016).

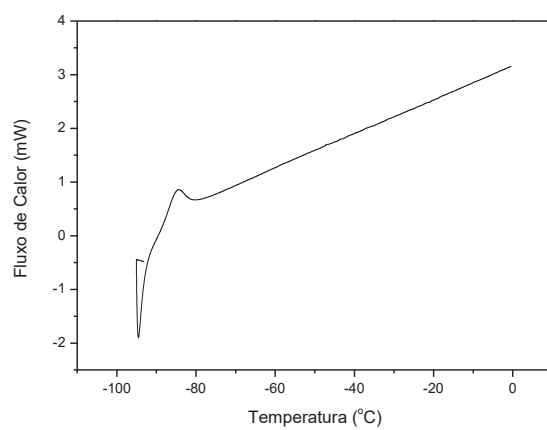


Figura 80 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(9)

Fonte: A autora (2016).

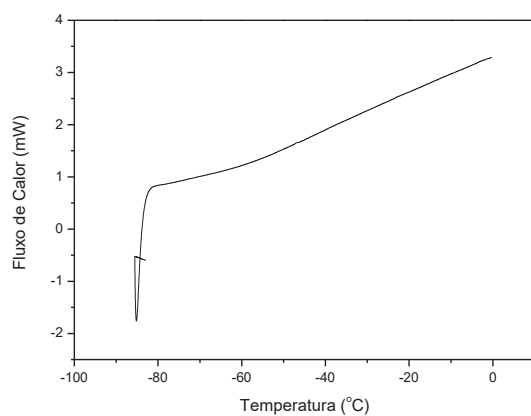


Figura 81 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(10)

Fonte: A autora (2016).

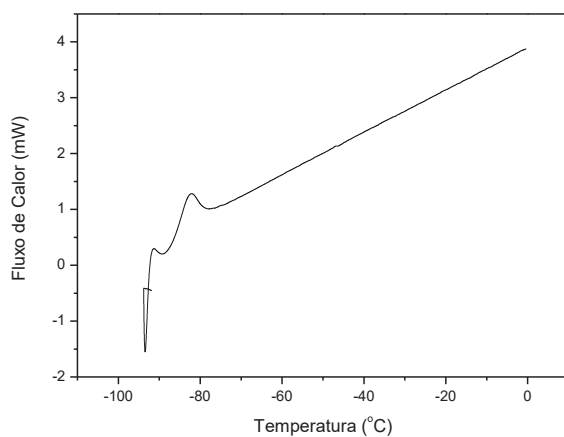


Figura 82 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(25)

Fonte: A autora (2016).

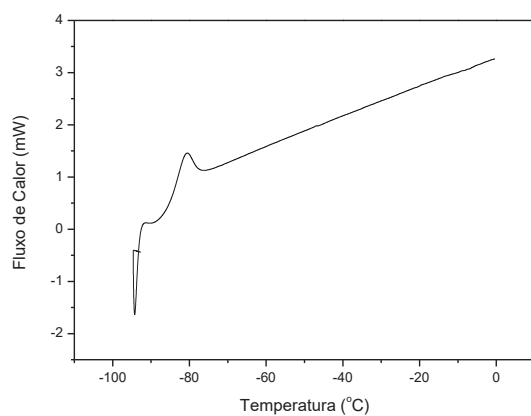


Figura 83 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(50)

Fonte: A autora (2016).

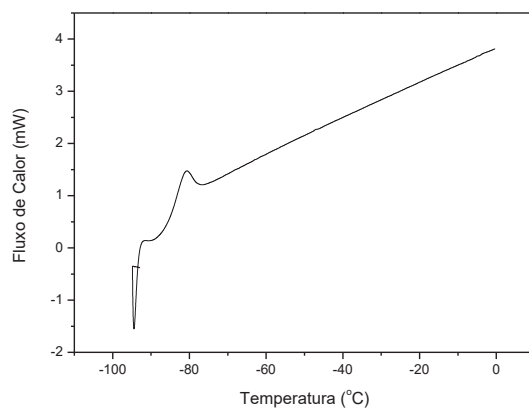


Figura 84 - Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(75)

Fonte: A autora (2016).

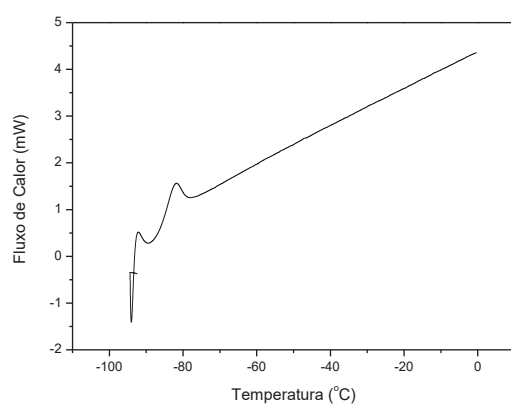


Figura 85 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+glicerol(100)

Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}

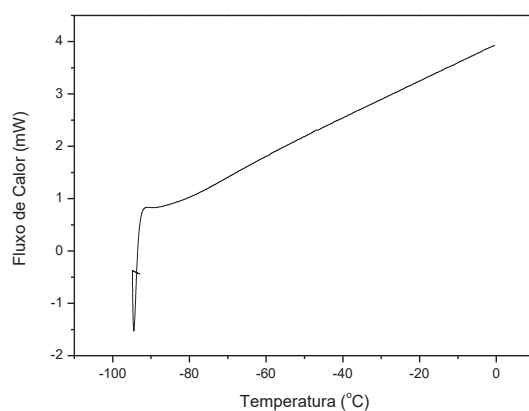


Figura 86 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(2)

Fonte: A autora (2016).

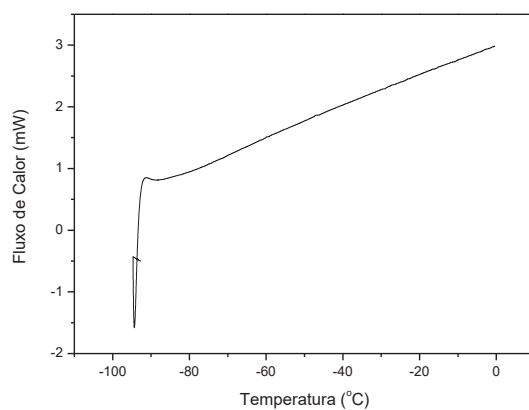


Figura 87 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(3)

Fonte: A autora (2016).

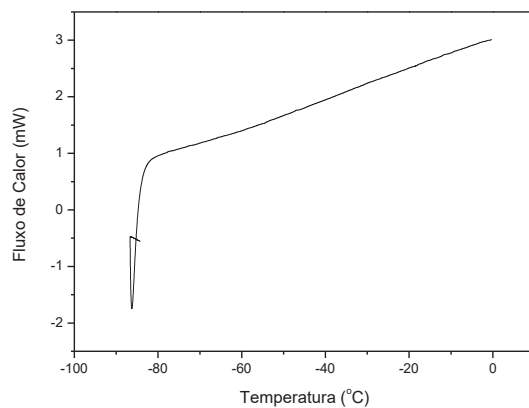


Figura 88 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(4)

Fonte: A autora (2016).

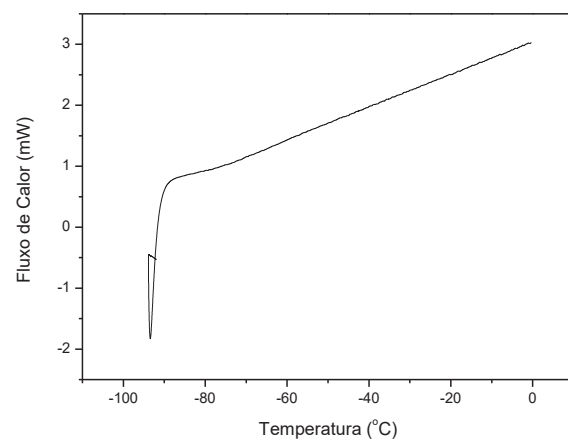


Figura 89 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5)

Fonte: A autora (2016).

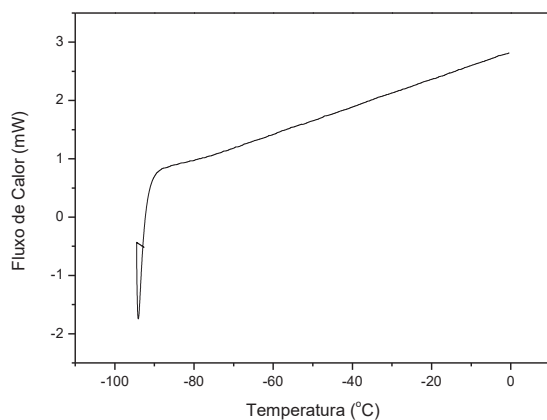


Figura 90 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(6)

Fonte: A autora (2016).

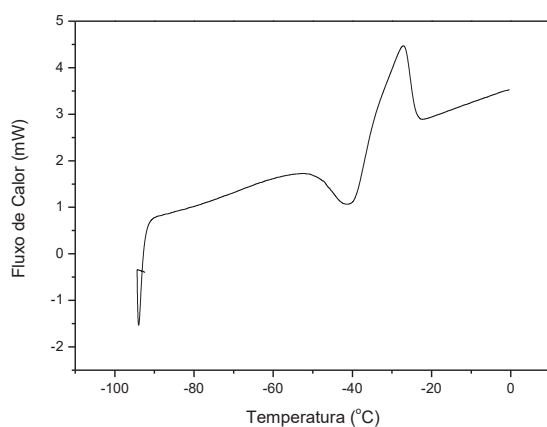


Figura 91 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(7)

Fonte: A autora (2016).

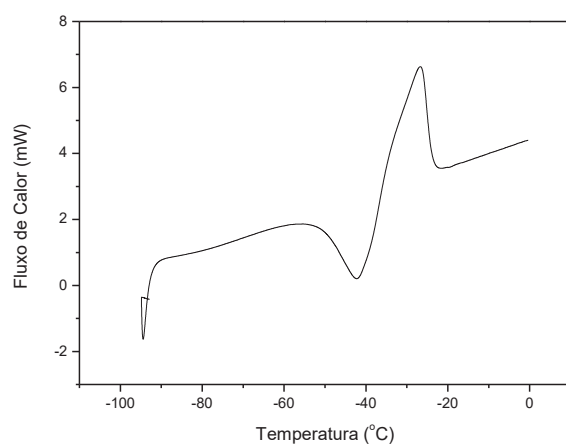


Figura 92 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(8)

Fonte: A autora (2016).

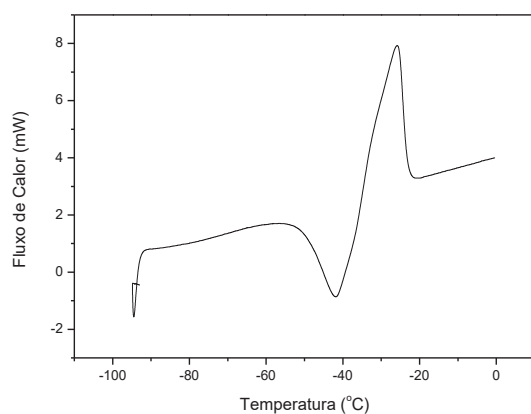


Figura 93 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(9)

Fonte: A autora (2016).

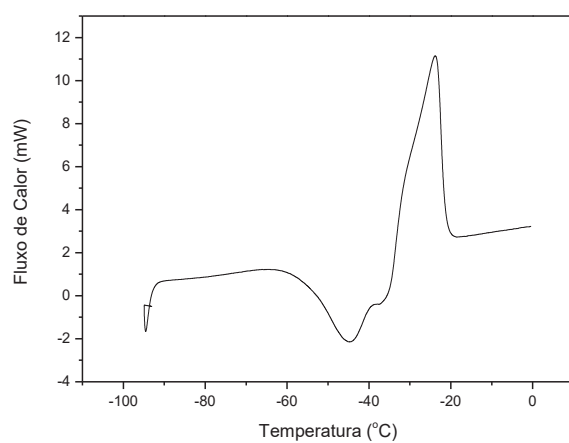


Figura 94 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10)

Fonte: A autora (2016).

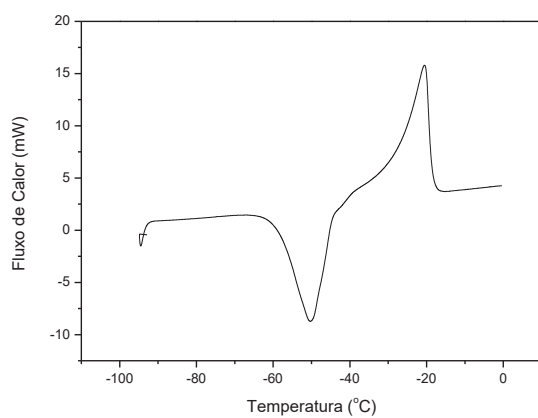


Figura 95 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(25)

Fonte: A autora (2016).

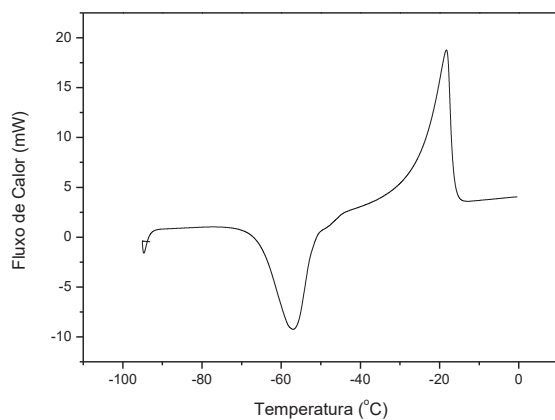


Figura 96 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50)

Fonte: A autora (2016).

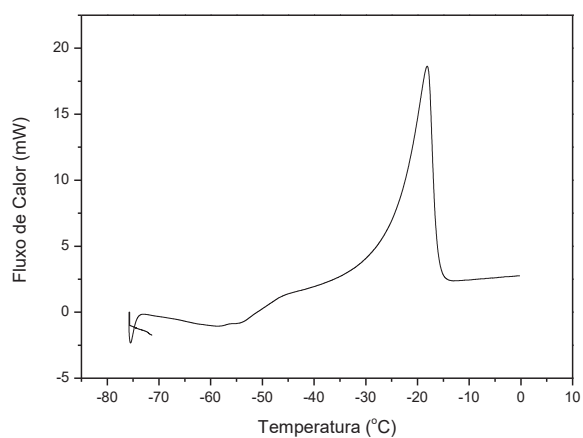


Figura 97 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(75)

Fonte: A autora (2016).

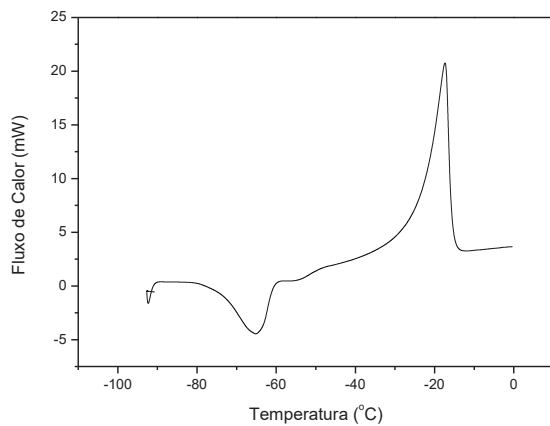


Figura 98 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+etilenoglicol(100)

Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + ureia + água}

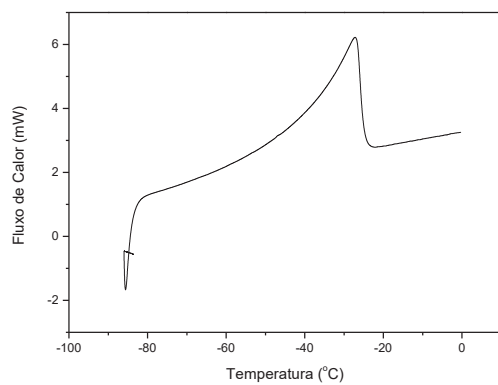


Figura 99 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(1)+água(10).

Fonte: A autora (2016).

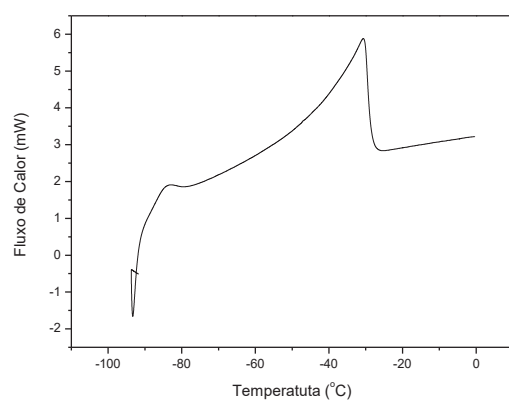


Figura 100 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(2)+água(10).

Fonte: A autora (2016).

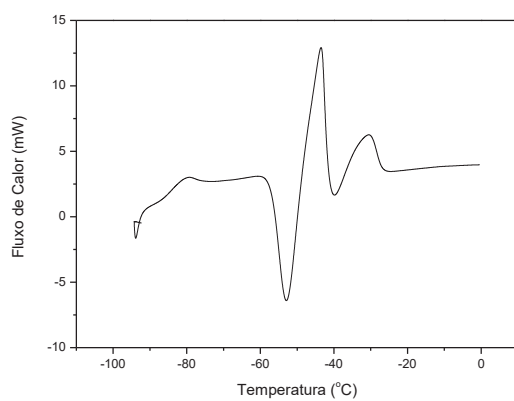


Figura 101 - Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(3)+água(10).

Fonte: A autora (2016).

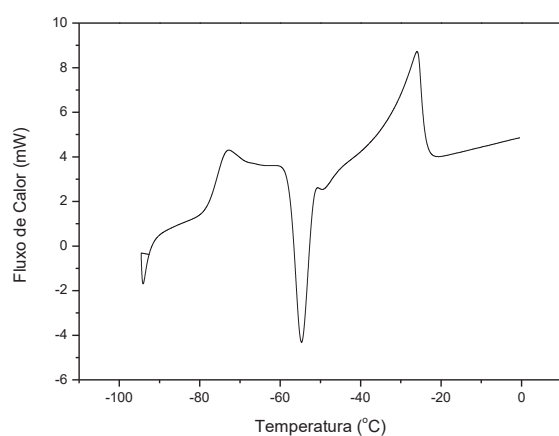


Figura 102 - Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(4)+água(12).
Fonte: A autora (2016).

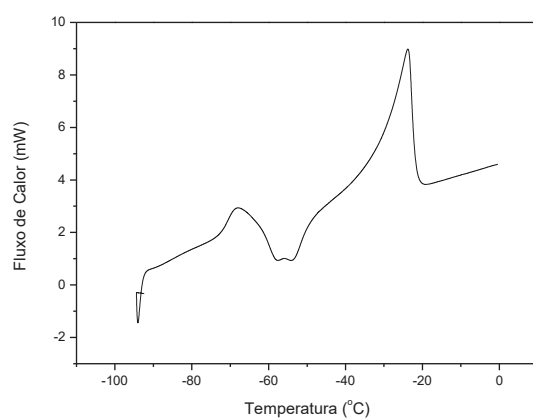


Figura 103 - Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(5)+água(15).
Fonte: A autora (2016).

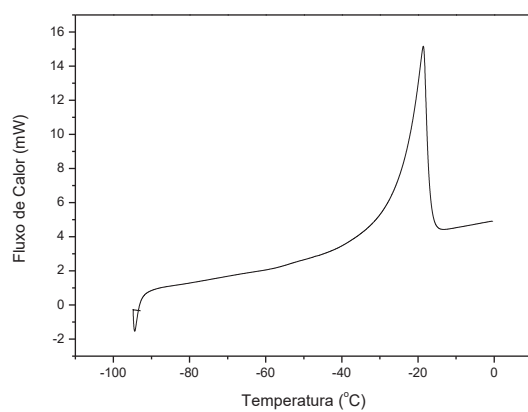


Figura 104 - Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(7)+água(21).
Fonte: A autora (2016).

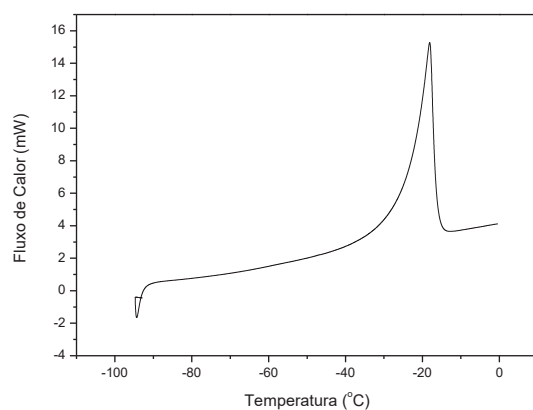


Figura 105 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(8)+água(24).

Fonte: A autora (2016).

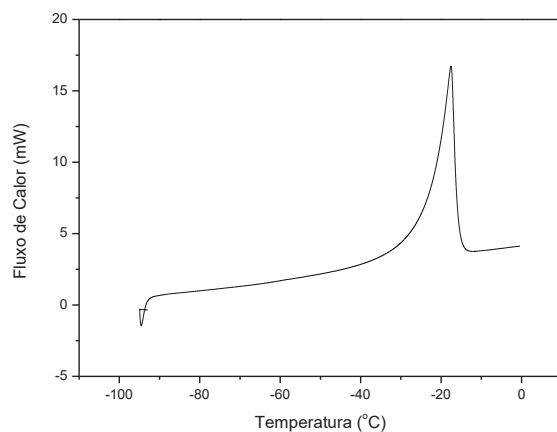


Figura 106 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(9)+água(27).

Fonte: A autora (2016).

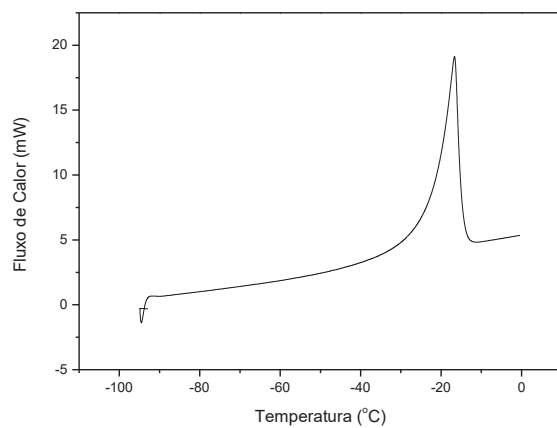


Figura 107 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(10)+água(30).

Fonte: A autora (2016).

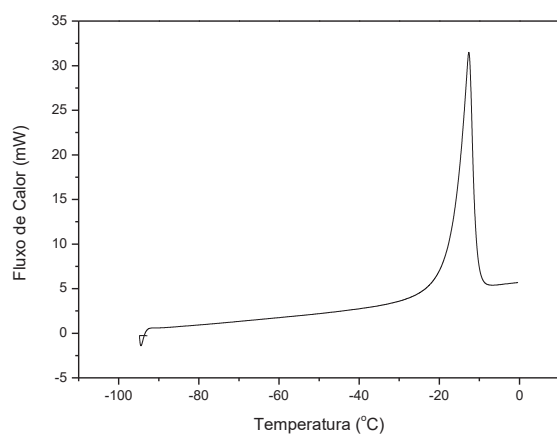


Figura 108 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(25)+água(75).

Fonte: A autora (2016).

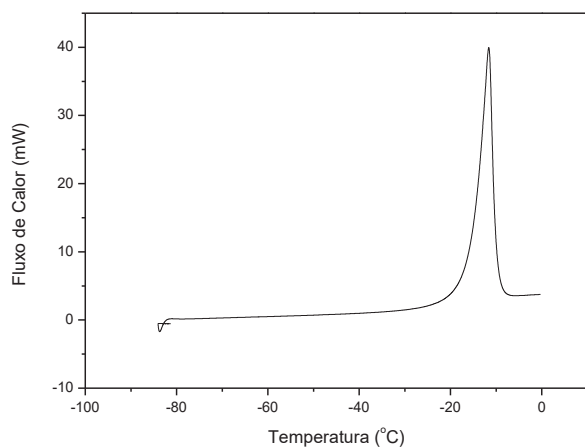


Figura 109 - Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(50)+água(150).

Fonte: A autora (2016).

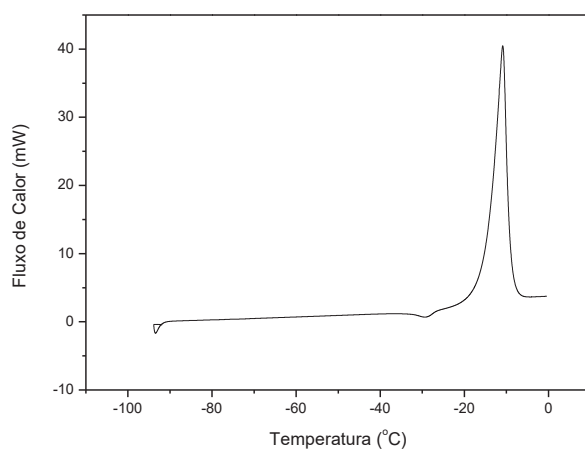


Figura 110 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(75)+água(225).

Fonte: A autora (2016).

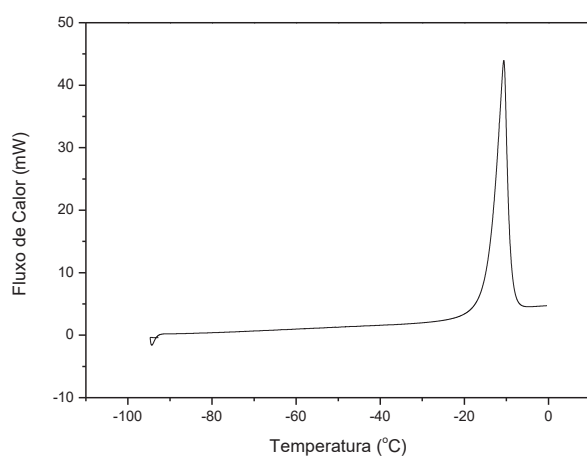


Figura 111 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+ureia(100)+água(300).

Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + ureia}

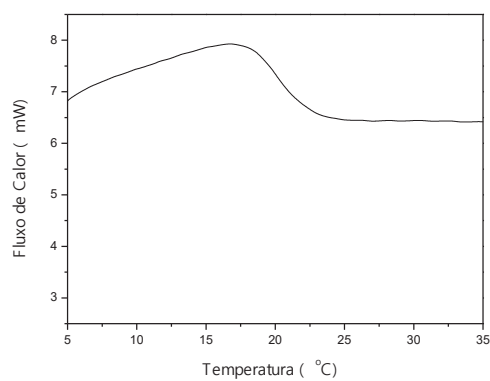


Figura 112 – Curva DSC do DES-ChCl(1)+U(2).

Fonte: A autora 2016.

ANEXO C

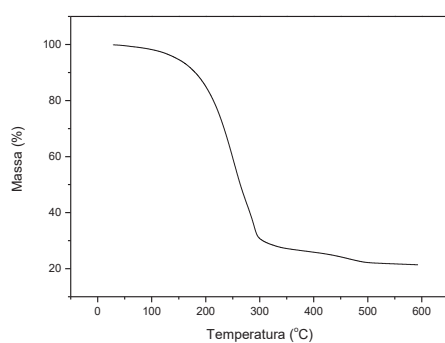
Curvas TGA dos DES's estudados*Sistema {carbonato de potássio + glicerol}*

Figura 113 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+glicerol(5).
Fonte: A autora (2016).

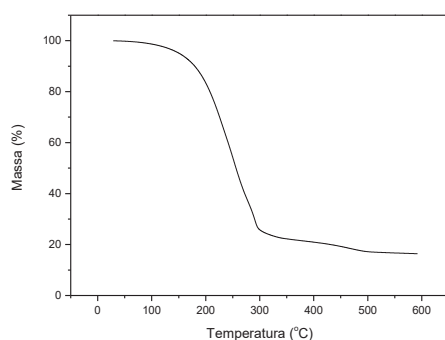


Figura 114 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+glicerol(7).
Fonte: A autora (2016).

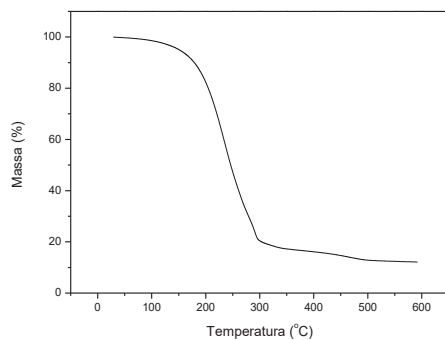


Figura 115 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+glicerol(10).
Fonte: A autora (2016).

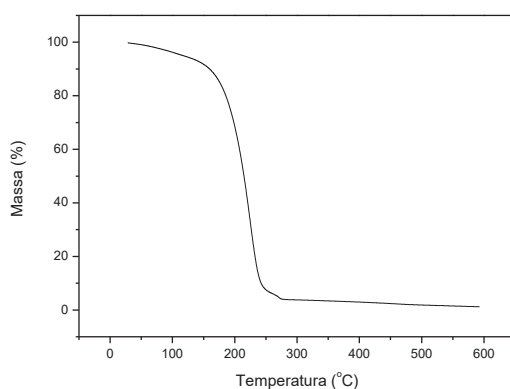


Figura 116 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+glicerol(50).
Fonte: A autora (2016).

Sistema {carbonato de potássio + etilenoglicol}

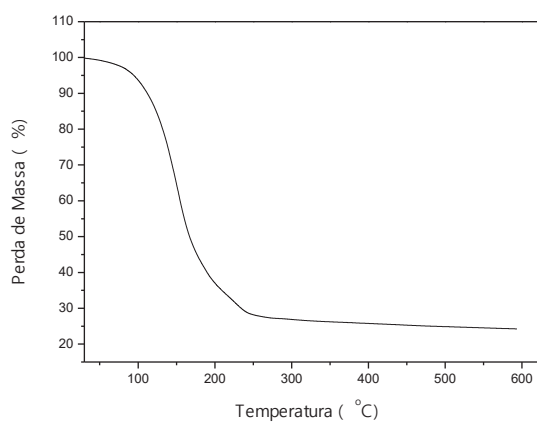


Figura 117 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(5).
Fonte: A autora (2016).

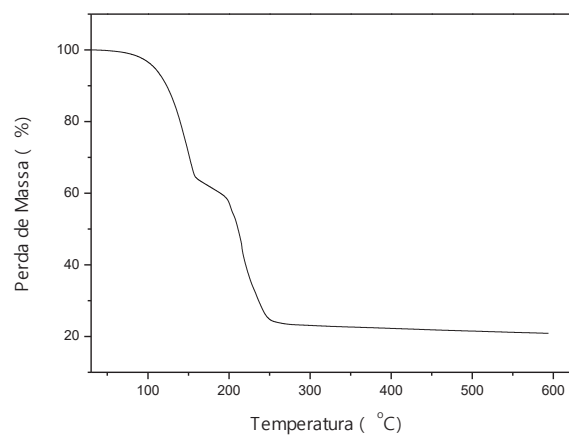


Figura 118 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(7).
Fonte: A autora (2016).

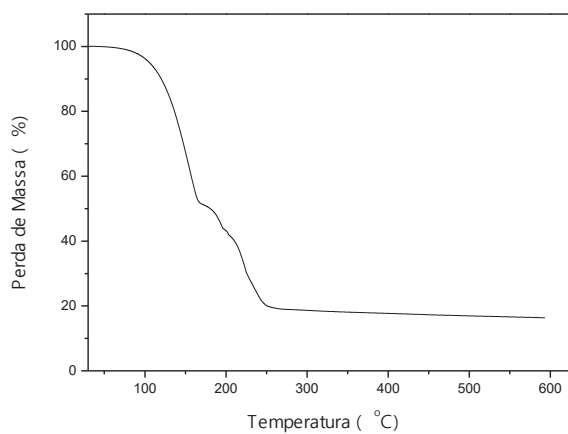


Figura 119 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(10).
Fonte: A autora (2016).

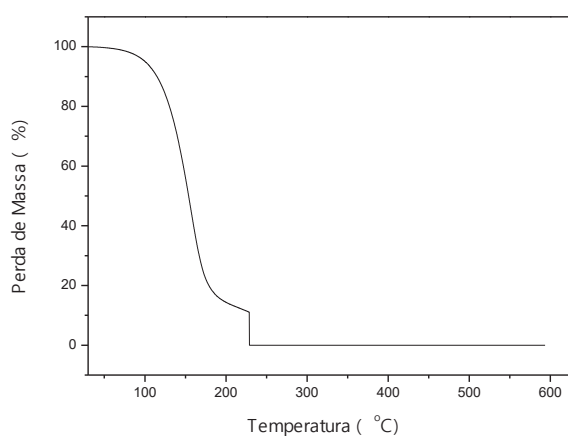


Figura 120 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(25).
Fonte: A autora (2016).

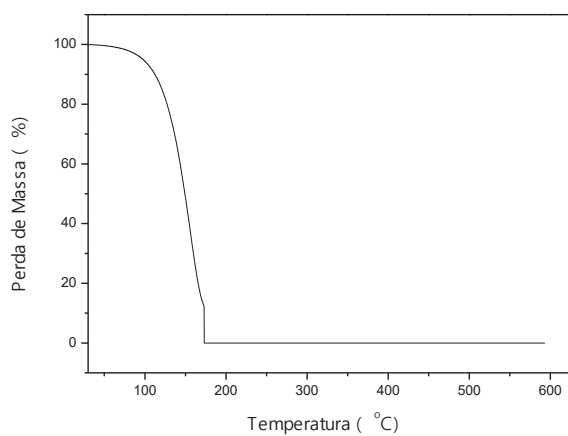


Figura 121 – Curva do TGA para o DES-K₂CO₃(1)+etilenoglicol(50).
Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + glicerol}

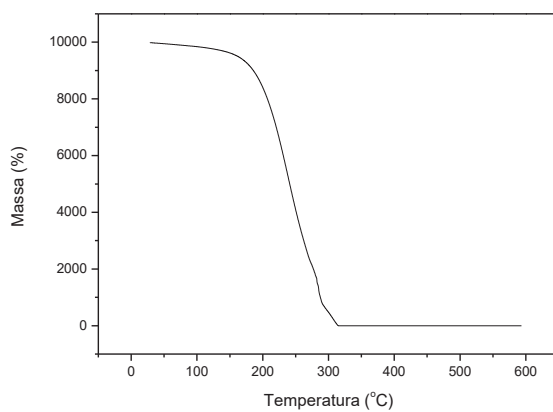


Figura 122 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+glicerol(5).
Fonte: A autora (2016).

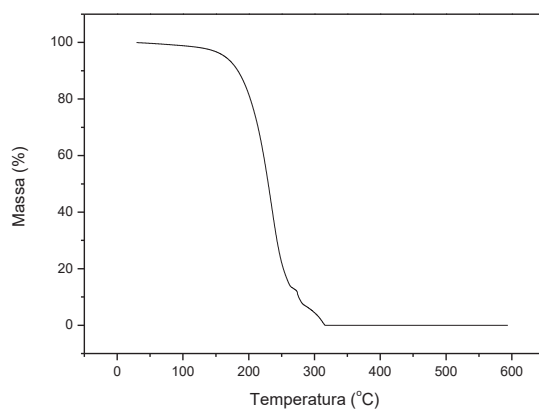


Figura 123 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+glicerol(10).
Fonte: A autora (2016).

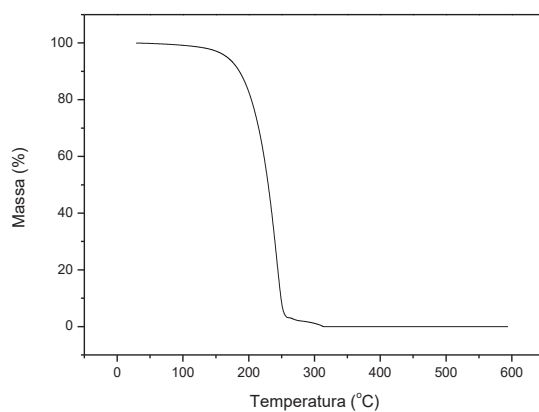


Figura 124 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+glicerol(50).
Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + etilenoglicol}

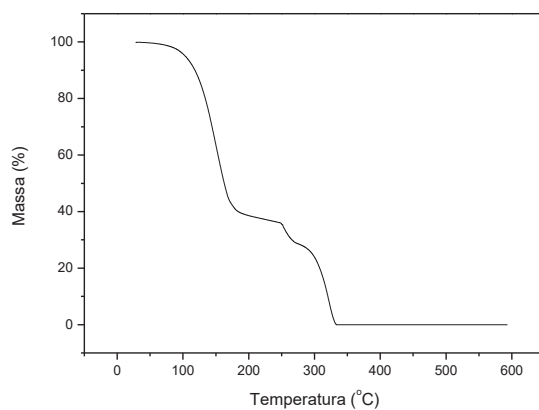


Figura 125 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+etilenoglicol(5).
Fonte: A autora (2016).

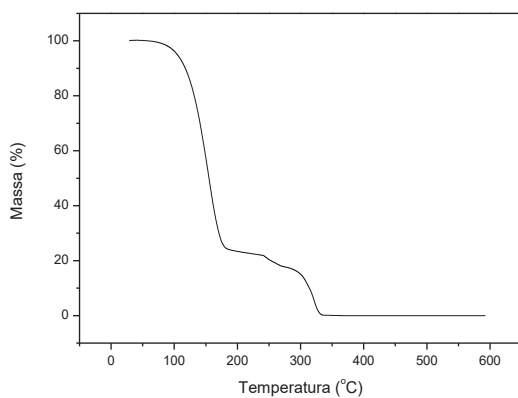


Figura 126 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+etilenoglicol(10).
Fonte: A autora (2016).

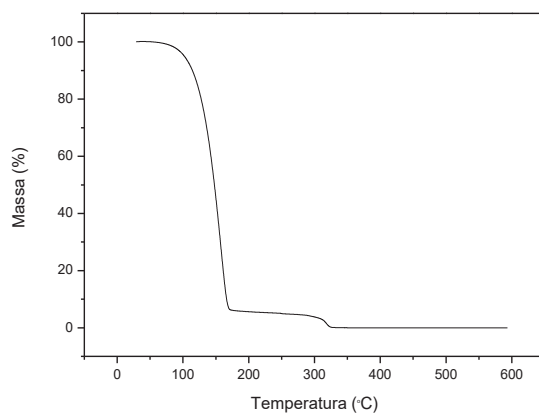


Figura 127 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+etilenoglicol(50).
Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + ureia + água}

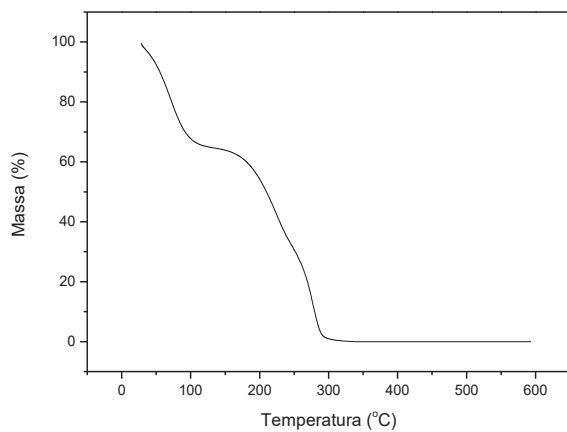


Figura 128 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+ureia(5)+água(15).
Fonte: A autora (2016).

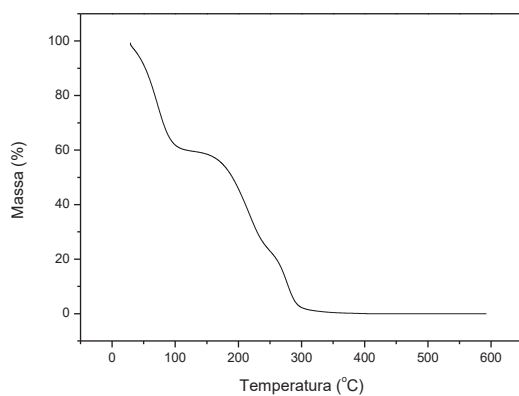


Figura 129 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+ureia(10)+água(30).
Fonte: A autora (2016).

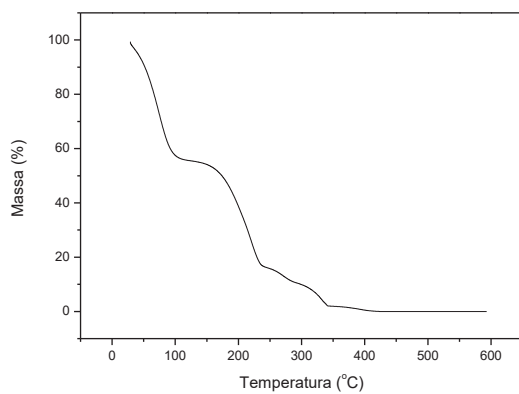


Figura 130 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+ureia(50)+água(150).
Fonte: A autora (2016).

Sistema {cloreto de colina + ureia}

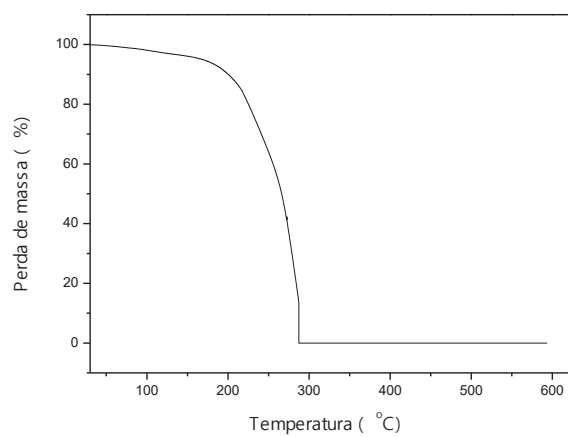


Figura 131 – Curva do TGA para o DES-ChCl(1)+ureia(2).
Fonte: A autora (2016).